

Министерство образования и науки Российской Федерации
Тольяттинский государственный университет
Институт машиностроения
Кафедра «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы»

А.И. Ковтунов, Т.В. Семистенова

МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Электронное учебно-методическое пособие

© ФГБОУ ВО «Тольяттинский
государственный университет», 2016

ISBN 978-5-8259-1014-7

УДК 669.2/8
ББК 34.33

Рецензент:

д-р техн. наук, профессор-консультант Тольяттинского
государственного университета *Б.Н. Перевезенцев*.

Научный редактор д-р техн. наук, профессор *В.П. Сидоров*.

Ковтунов, А.И. Металлургия цветных металлов : электронное учеб.-метод. пособие / А.И. Ковтунов, Т.В. Семистенова. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2016. – 1 оптический диск.

В учебно-методическом пособии рассмотрены технологии производства самых распространённых цветных металлов, таких как алюминий, магний, бериллий, титан, медь и др.

Предназначено для студентов специальностей 150702 «Физика металлов» и 120500 «Оборудование и технология сварочного производства», обучающихся по дисциплине «Производство и обработка металлов и соединений».

Деривативное текстовое электронное издание; в основе использовано печатное издание: Ковтунов А.И., Чермашенцева Т.В. Металлургия цветных металлов : учебно-методическое пособие. Тольятти, ТГУ, 2008. 64 с.

Рекомендовано к изданию методической комиссией автомеханического института Тольяттинского государственного университета.

Минимальные системные требования: IBM PC-совместимый компьютер: Windows XP/Vista/7/8; PIII 500 МГц или эквивалент; 128 Мб ОЗУ; SVGA; CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

© ФГБОУ ВО «Тольяттинский
государственный университет», 2016

Редактор *Т.Д. Савенкова*
Техническое редактирование,
компьютерная верстка: *И.И. Шишкина*
Художественное оформление,
компьютерное проектирование: *Г.В. Карасева, С.И. Новикова*

Дата подписания к использованию 27.09.2016.
Объем издания 6,58 Мб.
Комплектация издания: компакт-диск, первичная упаковка.
Заказ № 1-88-15.

Издательство Тольяттинского государственного университета
445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14,
тел. 8 (8482) 53-91-47, www.tltsu.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Глава 1. АЛЮМИНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ	5
1.1. Свойства алюминия	5
1.2. Сырье для производства алюминия	7
1.3. Способы получения алюминия	8
Глава 2. МАГНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ	11
2.1. Свойства магния	11
2.2. Сырье для производства магния	12
2.3. Способы получения магния	13
Глава 3. БЕРИЛЛИЙ И ЕГО СПЛАВЫ	16
3.1. Свойства бериллия	16
3.2. Сплавы на основе бериллия	17
3.3. Сырье для производства бериллия	18
3.4. Способы получения бериллия	20
Глава 4. ТИТАН И ЕГО СПЛАВЫ	23
4.1. Физические и механические свойства	23
4.2. Сырье для получения титана	25
4.3. Производство титана	27
Глава 5. МЕДЬ И ЕЕ СПЛАВЫ	38
5.1. Свойства меди	38
5.2. Медные руды и их обогащение	39
5.3. Получение меди	40
Глава 6. НИКЕЛЬ И ЕГО СПЛАВЫ	43
6.1. Свойства никеля	43
6.2. Сырье для получения никеля	44
6.3. Способы получения никеля	46
Глава 7. ЦИНК И ЕГО СПЛАВЫ	51
7.1. Свойства цинка	51
7.2. Сырье для получения цинка	52
7.3. Способы получения цинка	54
Глава 8. СВИНЕЦ И ЕГО СПЛАВЫ	60
8.1. Состав и свойства свинцовых сплавов	60
8.2. Сырье для получения свинца	61
8.3. Способы выплавки свинца из концентратов	61
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	63

Глава 1

АЛЮМИНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

1.1. Свойства алюминия

Алюминий относится к третьей группе периодической системы Д.И. Менделеева. Физические свойства алюминия даны в сравнении с другими металлами в табл. 1.

Алюминий – легкий металл (плотность $2,7 \text{ г/см}^3$) серебристого цвета, хорошо полируется. Полированная поверхность достаточно долго сохраняет зеркальный блеск.

Алюминий кристаллизуется в гранцентрированной кубической решетке с периодом $0,40412 \text{ нм}$ при 20°C .

Алюминий имеет высокую тепло- и электропроводность. Электропроводность алюминия чистотой $99,997\%$ составляет $65,5\%$ от электропроводности меди. Примеси и легирующие элементы в той или иной степени уменьшают электропроводность алюминия. Особенно сильно повышают электросопротивление алюминия марганец, ванадий, хром и титан, мало влияют никель, кремний, цинк, железо и медь.

Алюминий – химически активный металл. Однако он легко покрывается оксидной пленкой, которая защищает его от дальнейшего взаимодействия с окружающей средой. На воздухе при комнатной температуре толщина этой пленки $5\text{...}10 \text{ нм}$. При нагреве до температуры плавления толщина пленки на поверхности твердого металла возрастает до 200 нм . Окись алюминия имеет удельный объем, близкий к удельному объему алюминия, поэтому оксидная пленка плотная. Она обладает очень хорошим сцеплением с металлом и малопроницаема для всех газов.

Минеральные кислоты действуют на алюминий, причем с повышением температуры действие усиливается. Концентрированная холодная азотная кислота не растворяет алюминий, а разбавленная разрушает очень быстро. Слабые растворы серной кислоты (до $10\% \text{ H}_2\text{SO}_4$) мало действуют на алюминий, но с повышением температуры и концентрации скорость коррозии возрастает. Однако концентрированная серная кислота слабо взаимодействует с алюминием. Соляная кислота, растворы плавиковой и бромистоводородной кислот быстро растворяют алюминий. Разбавленные растворы фосфорной (менее 1%) и хромовой (до 10%) кислот незначительно растворяют алюминий.

Алюминий устойчив во многих органических кислотах: уксусной, масляной, лимонной, винной, пропионовой, яблочной, глюконовой. В щавелевой и муравьиной кислотах коррозионная стойкость алюминия мала.

Алюминий быстро растворяется в растворах едких щелочей. При нагревании он восстанавливает большинство окислов, что положено в основу алюмотермии. При обычных температурах алюминий не взаимодействует с водой, парами воды, CO, CO₂, при достаточно высоких температурах он реагирует с ними. Энергичное взаимодействие алюминия с парами воды начинается с 500 °С и резко ускоряется при его плавлении.

Растворимость водорода в алюминии увеличивается с повышением температуры и составляет 0,002 см³/100 г при 350 °С и 0,036 см³/100 г при 660 °С в твердом состоянии. При плавлении алюминия растворимость водорода в нем резко возрастает и составляет 0,6 см³/100 г при 660 °С и 3,5 см³/100 г при 1000 °С. С азотом расплавленный алюминий начинает взаимодействовать при температурах выше 700...800 °С.

Алюминий устойчив в тех средах, которые не разрушают защитную оксидную пленку. Так, соли не действуют на алюминий. Сернистый газ, аммиак, сероводород, содержащиеся в атмосфере промышленных районов, мало влияют на стойкость алюминия на воздухе. Алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью в морской воде. Скорость коррозии алюминия резко возрастает в присутствии в воде примесей щелочей, солей ртути, меди, ионов хлора.

Таблица 1

Основные физические свойства алюминия

Свойства	Металл
	Al
Атомный номер	13
Атомная масса	26,981
Плотность при 20 °С, г/см ³	2,698
Температура плавления, °С	660,24
Температура кипения, °С	2520
Атомный диаметр, нм	0,286
Скрытая теплота плавления, кДж/кг	389,37
Скрытая теплота испарения, кДж/кг	10885
Удельная теплоемкость при 20 °С, Дж/(кг·К)	961,7
Удельная теплопроводность при 20 °С, Вт/(м·К)	221,5
Коэффициент линейного расширения при 25 °С, 10 ⁶ , К ⁻¹	23,3
Удельное электросопротивление при 20 °С, мкОм·м	0,02767
Модуль нормальной упругости, ГПа	70,6
Модуль сдвига, ГПа	27

1.2. Сырье для производства алюминия

Алюминий находится в рудах в виде окисленных минералов – окислов, двойных сульфатов и силикатов. Важнейшие рудные минералы алюминия приведены в табл. 2.

Горные породы, содержащие гидраргиллит, бемит или диаспор, а также иногда небольшие количества корунда и алюмосиликатов, – бокситы представляют главный вид рудного сырья. Помимо алюминия в бокситах всегда есть примеси титана, ванадия, хрома и галлия. Пустая порода состоит из гидратированных окислов железа, различных водных силикатов и карбонатов кальция и магния. Состав бокситов некоторых месторождений России приведен в табл. 3. Качество бокситов, годных для производства алюминия, оценивается по содержанию Al_2O_3 и его минералогической форме. Предпочтительнее гидраргиллитовые бокситы. Кроме того, учитывается кремневый модуль – отношение процентных содержаний Al_2O_3 и SiO_2 , который не должен быть ниже 7. Качество этих руд также оценивается по соотношению $Na_2O: Al_2O_3$, которое должно быть по возможности близко к единице, и по содержанию железа. Нефелин иногда встречается вместе с апатитом ($Ca_{10}G_2(PO_4)_6$, где G – фтор или хлор), апатит отделяют флотацией и используют для производства удобрений, а из хвостов после их перерешетки получают нефелиновый концентрат примерно следующего состава: 30 % Al_2O_3 , 20 % Na_2O+K_2O , 44 % SiO_2 . Породы, содержащие изоморфные смеси натриевого и калиевого алунитов, могут быть ценным сырьем для производства глинозема, поташа, соды и серной кислоты.

В глинах содержится каолинит. Если при этом в глине не менее 30–32 % Al_2O_3 , она может служить низкосортным сырьем для получения алюминия.

Высокоглиноземистыми силикатами называют породы с высоким содержанием андалузита, sillиманита и кианита, пригодные для прямой выплавки сплавов алюминия с кремнием – силуминов.

Таблица 2

Важнейшие рудные минералы алюминия

Название минерала	Формула	Содержание Al_2O_3 , %
Корунд	Al_2O_3	100
Диаспор, бемит	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	85
Гибсит (гидраргиллит)	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	65,4
Нефелин	$(Na_x K_y) O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	32–36

Окончание табл. 2

Название минерала	Формула	Содержание Al_2O_3 , %
Алунит	$(Na_xK_y)SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$	37–39
Каолинит	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	39,5
Кианит (андалузит, силлиманит)	$Al_2O_3 \cdot \eta SiO_2$	63,2

Таблица 3

Состав бокситов некоторых месторождений России

Месторождения	Тип боксита	Содержание, %			
		Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2
Северо-Уральские	Бемит-диаспоровый	51–57	2,5–8,5	20–22	2,5–3
Южно-Уральские		48–60	5–12	18–20	2,5–3
Средне-Уральские	Гидраргиллитовый	33–39	6–8	15–20	3–4
Енисейские		32–46	6–10	25–35	4,8–5,5
Северо-Западные	Гидраргиллит-бемитовый	39–46	8–15	14–16	2–3

1.3. Способы получения алюминия

Производство из руд чистого глинозема – первая необходимая стадия производства алюминия.

Способы получения глинозема из разных руд различны. Технология производства Al_2O_3 из бокситов была впервые разработана в конце прошлого века К.И. Байером – австрийцем, жившим и работавшим в России.

Способ Байера основан на обратимости реакции между гидратированной окисью алюминия и щелочью:



При нагревании боксита с концентрированной щелочью окись алюминия переходит в раствор в виде алюмината натрия, реакция идет вправо. Последующее разбавление и охлаждение растворов $NaAlO_2$, отделенных от нерастворимого остатка, вызывают гидролиз с выделением в осадок гидроокиси алюминия.

Гидрагиллит реагирует с растворами щелочи при температуре около 100 °С. Для подобного же растворения бемита и диаспора необходимо нагревание растворов до 160–200 °С, возможное только под давлением в толстостенных стальных сосудах – автоклавах.

После автоклавной варки измельченного боксита со щелочью получают пульпу из раствора алюмината и нерастворимого осадка, состоящего преимущественно из красновато-бурой окиси железа – красного шлама. Шлам отделяют от раствора отстаиванием, фильтрованием и промывкой.

Алюминатный раствор подвергают гидролизу при продолжительном перемешивании; он разлагается с выделением осадка глинозема. Осаждению способствует введение в раствор затравки – части ранее полученного осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$. Затравка, предоставляя готовые центры кристаллизации, позволяет получить осадок в виде сравнительно крупных кристаллов, которые легко фильтруются.

Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ отделяют от раствора щелочи сгущением, фильтрованием и промывкой, а затем прокаливают при 1200 °С и превращают в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Алюминий в промышленности получают электролизом глинозема, растворенного в расплавленном криолите Na_3AlF_6 в электролизной ванне. Подина и стены ее выложены угольными блоками и угольными плитами, спеченными из мелкого нефтяного и пекового кокса.

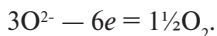
Ванна заполнена расплавленным криолитом, а в нем растворено до 8 % глинозема. Сверху в расплав опущен угольный анод. При температуре 900–1000 °С Al_2O_3 , растворенный в электролите, диссоциирует на ионы:



На поверхности угольной подины, служащей катодом, ионы Al^{3+} восстанавливаются до металла:



Жидкий алюминий собирается на подине: плотность его, равная 2340 кг/м³, выше плотности электролита. На угольном аноде разряжаются ионы кислорода:



Кислород окисляет анод, образуя CO и CO_2 . Напряжение, необходимое для электролиза, составляет 1,6–1,7 В, а для примесей Fe_2O_3 и SiO_2 – соответственно 0,89 и 1,69 В. Из этого следует, что для получения чистого алюминия необходим чистый глинозем.

В некоторых отраслях промышленности вместо алюминия применяют сплавы его с кремнием. Они пригодны для производства весьма распространенных силуминов.

Сплав кремния с алюминием — силикоалюминий можно получить непосредственно из высококремнистых руд, например из каолинов, кианитов и низкосортных бокситов.

Алюминий и кремний восстанавливают малозольным антрацитом, древесным углем или торфяным, пековым, нефтяным коксом в дуговых электропечах при температуре около 2500 °С. Выход карбида алюминия Al_4C_3 при этом невелик, а алюминий не испаряется благодаря образованию сплава Al — Si. Силикоалюминий содержит 25–70 % Al; 28–70 % Si; 1–2 % Fe. Алюминий при этом значительно дешевле, чем получаемый из глинозема.

Контрольные вопросы

1. Укажите физико-химические свойства алюминия.
2. Какое сырье используется для производства алюминия?
3. Какие способы применяются для производства глинозема?
4. В чем сущность способа Байера?
5. В чем сущность производства глинозема методом спекания?
6. Технологические особенности производства алюминия электролизом.
7. Какие сплавы на основе алюминия получают электродуговой плавкой?

Глава 2 МАГНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

2.1. Свойства магния

Магний относится ко II группе периодической системы Д.И. Менделеева. Атомная масса магния 24,32. По химическим свойствам магний относится к щелочноземельным металлам.

Магний плавится при 651 °С и кипит при 1107 °С. Полиморфных модификаций магний не имеет и во всем интервале температур ниже точки плавления сохраняет гексагональную плотноупакованную структуру с соотношением осей c/a (1,6235), почти равным теоретическому значению (1,633). Атомный диаметр магния равен 0,32 нм. Магний относится к наиболее легким конструкционным металлам; его плотность равна 1,74 г/см³ при 20 °С.

Удельная теплоемкость магния примерно такая же, как у алюминия, а скрытая теплота плавления в два раза ниже. Теплопроводность магния в полтора раза меньше, чем у алюминия, но больше, чем у стали. Коэффициенты линейного расширения магния и алюминия примерно одинаковы. Электросопротивление магния почти в два раза больше, чем у алюминия. Магний – парамагнитный металл.

Магний незначительно захватывает тепловые нейтроны. Сечение захвата тепловых нейтронов для него равно $5,9 \cdot 10^{-26}$ см².

Модули Юнга и сдвига магния невелики и составляют всего 44,1 ГПа и 17,85 ГПа. Они обнаруживают заметную анизотропию. Магний при низких температурах обладает невысокой пластичностью. При низких температурах скольжение происходит лишь по плоскостям базиса (0001). При нагреве до 200...300 °С в магнии появляются дополнительные плоскости скольжения {1011} и {1120} и пластичность сильно возрастает. Во всех случаях скольжение осуществляется в направлениях <1120>. Пластическая деформация осуществляется также двойникованием по плоскостям {1012}. Прочностные свойства магния при комнатной температуре выше, чем у алюминия.

Магний – химически активный металл. Свежая поверхность металла серебристо-белого цвета, но она быстро тускнеет из-за окисления магния на воздухе с образованием оксидной плёнки. При низких температурах оксидная плёнка аморфна, но при нагреве выше 200 °С приобретает кристаллическое строение. При температурах ниже 450 °С толщина оксидной пленки невелика; она сравнительно плотная и обладает определенными защитными свойствами против окисления. При более высоких температурах резко возрастает скорость окисления

магния, оксидная пленка становится рыхлой, пористой, поэтому облегчается доступ кислорода к поверхности металла. При нагреве на воздухе до температур выше 623 °С магний воспламеняется и горит, излучая ослепительный яркий свет. Оксидная пленка на магнии не обладает достаточными защитными свойствами, потому что плотность MgO значительно больше, чем магния.

Магний легко растворяется во всех разбавленных минеральных кислотах, с трудом – в концентрированной серной и совсем не взаимодействует с плавиковой, энергично реагирует со многими органическими кислотами.

Магний устойчив в керосине, бензине, минеральных маслах, фреоне, феноле, спиртах (кроме метилового).

Магний растворяет большие количества водорода. При температуре кристаллизации в жидком магнии растворяется около 50 см³/100 г водорода, а в твердом – около 20 см³/100 г.

Железо, медь, кобальт, кремний и никель резко ухудшают коррозионную стойкость магния. Легирование магния цирконием и марганцем повышает его коррозионную стойкость. Наилучшим способом защиты магния и его сплавов от коррозии является нанесение на поверхность изделий плотных тончайших оксидных пленок или тонких лакокрасочных покрытий.

Магниевые сплавы удовлетворительно свариваются различными методами сварки: дуговой сваркой с нерасходуемым вольфрамовым электродом в защитной среде из инертных газов, контактной точечной и роликовой сваркой.

2.2. Сырье для производства магния

Магний значительно распространен в земной коре, кларк его 2,35 %. Существенная доза запасов магния находится в воде морей и океанов, содержащей в среднем 0,3 % MgCl₂, 0,04 % MgBr₂, 0,18 % MgSO₄. По ориентировочным подсчетам, в гидросфере имеется 1,85 · 10¹⁵ т магния, однако из-за малой концентрации добыча его из морской воды обходится дорого и применяется в странах, бедных другими видами сырья (США, Норвегия, Англия).

Пригодные для производства ископаемые соединения магния – карналлит KCl · MgCl₂ · 6H₂O, магнезит MgCO₃ и доломит MgCO₃ · CaCO₃ в изобилии находятся в недрах нашей страны. В России около 80 % магния получают из карналлита и 20 % из магнезита.

Карналлит – гигроскопическая ископаемая соль, содержащая наряду с магнием калий, а также примеси хлористого натрия и бромидов. Руду, добытую из недр, называют карналлитовой породой или естественным карналлитом.

Естественный карналлит подвергают гидрохимическому обогащению, основанному на меньшей растворимости NaCl по сравнению с KCl и MgCl₂. Дробленную породу растворяют при 110 °С в обратном растворе хлористого магния (32 % MgCl₂). Основное количество NaCl остается в виде кристаллов и отделяется на ситах. Раствор направляют в вакуум-кристаллизаторы. Из полученной здесь пульпы кристаллов искусственный карналлит выделяют в отстойниках, а затем центрифугируют. Он имеет примерно следующий состав: 32 % MgCl₂; 25 % KCl; 6 % NaCl; 37 % H₂O.

Извлечение магния в искусственный карналлит не превышает 75 %, поэтому не прекращаются поиски других, более выгодных процессов, в частности основанных на механическом обогащении.

2.3. Способы получения магния

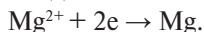
Металлический магний впервые получил Деви в 1808 г. Он подвергал электролизу с ртутным катодом водный раствор соли магния и получил сплав ртути и магния — амальгаму. Испарением ртути удалось выделить небольшое количество металла, сильно загрязненного примесями.

Позднее Бунзен (1852 г.) выделил магний электролизом расплавленного хлорида, и на основе этого в 1908 г. было начато промышленное производство магниевых сплавов.

Электролиз расплавленного хлорида

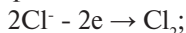
Способ электролиза расплавленного хлорида MgCl₂ или расплава MgCl₂ и KCl стал теперь основным в мировой практике. Для этого применяется ванна из огнеупорного кирпича в стальном кожухе. В середине ванны установлен графитовый анод, а по бокам — два стальных катода. Хлористый магний плавится при 718 °С, расплав его состоит из ионов Mg²⁺ и Cl⁻.

Ионы разряжаются на катоде:

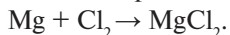


Магний выделяется в жидком виде (температура плавления 651 °С) и всплывает в электролите, собираясь на его поверхности; плотность жидкого магния около 1,47 кг/м³, а плотность жидкого MgCl₂ 1,68 кг/м³.

На аноде выделяется хлор:

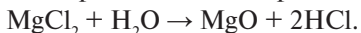


пузырьки его также всплывают в электролите. Магний и хлор не должны встречаться: это привело бы к сгоранию магния в хлоре:

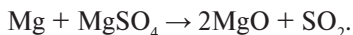


Для разделения продуктов электролиза в ванне устанавливают керамические перегородки — диафрагмы. Чтобы предупредить потери хлора и окисление магния кислородом воздуха, ванну закрывают керамической крышкой.

Присутствие в расплаве хлоридов щелочных металлов — калия и натрия — не изменяет ход электролиза: напряжение разложения этих солей выше, поэтому калий и натрий не выделяются на катоде вместе с магнием. Присутствие в расплаве даже небольших количеств воды вредит электролизу, так как хлористый магний при этом гидролизуется:



Окись магния выпадает в осадок и образует на дне ванны нежелательный для процесса шлак. Подобное действие оказывают примеси сульфата на восстановленный магний:

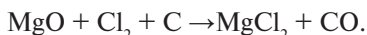


Примеси железа восстанавливаются легче магния и загрязняют его. Поэтому для производства магния электролизом нужен безводный его хлорид, не содержащий остаточной воды, сульфата и железа. Безводный хлористый магний можно получить обезвоживанием природных солей — бишофита $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и карналлита либо хлорированием магнезита.

Соли обезвоживают сушкой и переплавкой. Для хлорирования природный MgCO_3 обжигают при температуре около 700–800 °С, превращая его в каустический магнезит по реакции



Каустический магнезит смешивают с углем, брикетируют и обрабатывают хлором. Безводный хлористый магний получается в результате реакции



Получение хлористого магния из магнезита бывает выгоднее обезвоживания солей, если для этого можно использовать хлор, получаемый при электролизе карналлита.

Поэтому для производства магния электролизом расплавленного хлорида требуется предварительное получение из природного сырья достаточно чистого безводного хлористого магния.

Термические способы получения магния

Углетермический способ основан на реакции



Окись магния смешивают с мелким нефтяным коксом и брикетируют. Брикетты нагревают в среде водорода, предупреждающего доступ воздуха, в электрической печи при температуре около 2500 °С. Магний получается в виде паров, смешанных с окисью углерода.

Выходящую из печи газовую смесь быстро охлаждают до 120 °С, смешивая с большим количеством водорода или природного газа. Резкое охлаждение необходимо для «закаливания» газов, предупреждающего обратную реакцию — окисление паров магния окисью углерода. Магний конденсируется в тонкую пыль; ее улавливают из газов пылеуловителями и подвергают дистилляции в вакууме, получая твердый металл.

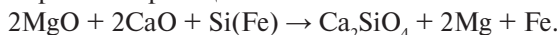
Для углетермического способа требуется сложная дорогая аппаратура, и он взрывоопасен: мелкая пыль магния склонна к самовозгоранию. Поэтому в современной практике этот способ применяется редко.

Силикотермический способ требует меньших температур и более простого оборудования. По этому способу окись магния восстанавливают в вакууме ферросилицием – сплавом железа и кремния.

В герметичных стальных ретортах, обогреваемых электричеством или газом до 1160–1170 °С, нагревают брикеты из тщательно перемешанных порошков каустического доломита и ферросилиция. Каустический доломит – смесь окислов CaO и MgO для силикотермического способа удобнее, чем чистая окись магния: входящая в доломит окись кальция способствует восстановлению.

Каустический доломит получают обжигом природного доломита при 1000–1100 °С в трубчатых вращающихся печах.

В реторте протекает реакция



Магний удаляется в виде паров, а в реторте остаются полурасплавленный остаток силиката кальция и железо. Пары магния, охлаждаясь в конденсаторе, дают кристаллический осадок металла.

Этот способ сложен и дорог из-за большого расхода реторт. Реторты даже из дорогой хромоникелевой стали недолговечны. Силикотермический способ применяют в том случае, если отсутствуют месторождения хлоридов магния.

Контрольные вопросы

1. Укажите физико-химические свойства магния.
2. Какое сырье используется для производства магния?
3. В чем сущность производства магния электролизом?
4. В чем сущность термического способа производства магния?
5. В чем сущность силикотермического способа производства магния?

Глава 3 БЕРИЛЛИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

3.1. Свойства бериллия

Порядковый номер бериллия 4, его атомная масса 9,013. Бериллий относится ко II группе периодической системы Д.И. Менделеева. Это металл серого цвета, по внешнему виду напоминающий сталь.

Бериллий плавится при температуре 1287 °С и кипит при 2450 °С. У него обнаружены две полиморфные модификации с температурой аллотропического превращения 1254 °С. Низкотемпературная модификация бериллия (α -Be) при 18 °С имеет гексагональную решетку с параметрами $a = 0,22856$ нм, $c = 0,35832$ нм, $c/a = 1,5677$. Высокотемпературная β -модификация образует объемноцентрированную кубическую решетку с периодом 0,2549 нм при 1254 °С. Межатомное расстояние при полиморфном превращении $\alpha \rightarrow \beta$ уменьшается, а плотность возрастает примерно на 5 %.

У бериллия очень небольшой атомный диаметр – 0,226 нм. Плотность при 20 °С составляет 0,848 г/см³, что лишь незначительно больше плотности самого легкого конструкционного материала – магния.

Бериллий отличается очень высокой скрытой теплотой плавления, равной примерно 1625 Дж/г. Для расплавления стали нужно в 3,3 раза меньше тепла. Скрытая теплота испарения бериллия необычно высока (34,4 кДж/г), в несколько раз больше, чем у других металлов (в расчете на единицу массы). Удельная теплоемкость бериллия в 2,5 раза превышает теплоемкость алюминия и в 8 раз больше, чем у стали. По электро- и теплопроводности бериллий уступает лишь серебру, меди, золоту и алюминию. У бериллия самая высокая среди всех элементов (за исключением углерода) температура Дебая (1463 К). Коэффициент линейного расширения бериллия примерно такой же, как у железа.

При комнатной температуре бериллий устойчив в сухой атмосфере, но во влажном воздухе медленно окисляется. При нагреве в воздушной атмосфере до температур примерно 600 °С окисление бериллия незначительно. Металлический бериллий непосредственно реагирует с азотом при температурах выше 700 °С с образованием нитрида Be_3N_2 , отличающегося высокой твердостью.

Бериллий не вытесняет водород из воды, так как на его поверхности образуется плотная оксидная пленка. В перегретой воде при 300 °С технический бериллий разрушается через двое суток. Бериллий стоек в расплавах лития до 593 °С, в ртути – до 315 °С, в висмуте и свинце – до 673 °С. Натрий, калий и кальций технической чистоты вызывают

коррозию бериллия из-за его взаимодействия с кислородом, растворенным в этих металлах. Если содержание кислорода в расплавах щелочных металлов меньше 0,01 %, то коррозии не происходит.

3.2. Сплавы на основе бериллия

Подавляющее большинство элементов периодической системы обладают ничтожной растворимостью в бериллии или практически не растворяются в нем. Заметной растворимостью в твердом бериллии при высоких температурах обладают такие элементы, как Co, Ni, Cu, Au, Pd. Однако растворимость этих металлов в бериллии с понижением температуры сильно уменьшается, и появляются выделения вторых фаз, вызывающие охрупчивание бериллия.

Большой интерес представляют сплавы бериллия с 20...40 % алюминия. Эти сплавы отличаются высокими механическими и технологическими свойствами при плотности не намного большей, чем у бериллия. Они обрабатываются значительно легче, чем чистый бериллий. Бериллий образует с алюминием диаграмму состояния эвтектического типа практически без взаимной растворимости (рис. 1). Структура сплавов бериллия с 20...40 % Al представлена хрупкими сравнительно твердыми частицами бериллия и мягкой высокопластичной алюминиевой фазой. Алюминиевая фаза и придает сплавам достаточно высокую технологичность и пластичность. Хотя алюминий и снижает модули упругости бериллия, они остаются достаточно высокими и составляют 220000...250000 МПа при 25...30 % Al, в связи с чем эти сплавы по удельному модулю упругости превосходят все конструкционные материалы. Перспективный для промышленного применения сплав Be + 38 % Al имеет $\sigma_b = 385$ МПа; $\sigma_{0,2} = 300$ МПа; $\delta = 7$ %; $E = 189000$ МПа. Механические свойства сплавов системы Be – Al могут быть существенно повышены легированием магнием и цинком.

В связи с открытием у бериллия полиморфизма были приняты попытки стабилизировать β -фазу при комнатной температуре. Бериллиевые сплавы со стабилизированной β -фазой благодаря ее кубической структуре должны обладать значительно большей пластичностью по сравнению с α -бериллием и сплавами на основе α -фазы. Фаза β закалкой в воде в бериллиевых сплавах не фиксируется. В системах бериллия с никелем и кобальтом β -фазу удалось зафиксировать лишь сверхбыстрой закалкой при скоростях охлаждения порядка 10^6 град/с. Поэтому в настоящее время стабилизацию β -фазы для получения бериллиевых сплавов считают весьма проблематичной.

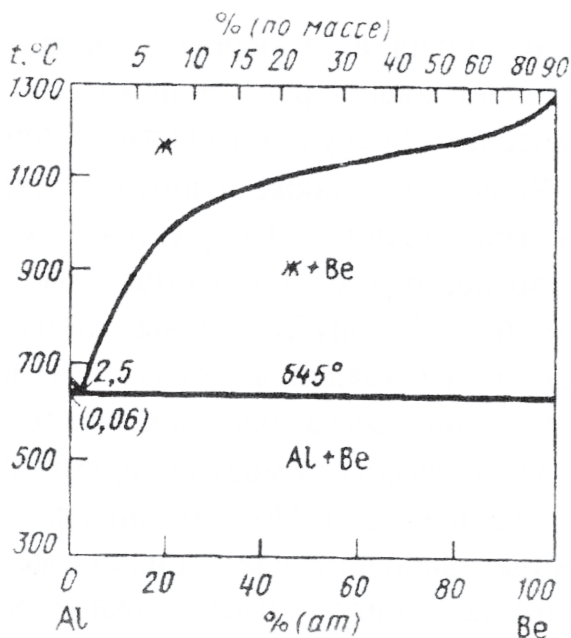


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Al-Be

3.3. Сырье для производства бериллия

По распространенности бериллий занимает 32-е место среди других элементов; его содержание в земной коре составляет $6 \cdot 10^{-4} \%$. Он встречается в виде собственных минералов или входит в состав других минералов в качестве изоморфной примеси. Известно 54 собственно бериллиевых минерала, большая часть которых мало изучена. Преобладающее значение имеют силикаты; известны фосфаты, оксиды, антимонаты, бораты, арсенаты и карбонаты.

В настоящее время за рубежом используются два промышленных минерала: берилл и берtrandит.

Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ — силикат кольцевой структуры, содержит 10,5–14,3 % BeO . Обычные примеси — щелочные элементы Li, Na, R, Rb, Cs; меньшее значение имеют Mg, Mn, Fe, Cr, H_2O . Чистый берилл бесцветен; окраска его обусловлена примесями, главным образом железом и хромом. Окрашенные и хорошо закристаллизованные разновидности берилла используют как драгоценные камни: изумруд — зеленый, аквамарин — зеленовато-голубой, воробьевит (содержит до 3 % Cs_2O) — розовый, гелиодор — желтый.

Берилл встречается почти во всех минеральных образованиях, за исключением собственно магматических. Но для промышленного использования до последнего времени разрабатывали лишь месторождения крупнокристаллического берилла, связанные с гранитными магматитами, позволяющие применять ручную рудоразборку. Большая потребность в бериллии привела к совершенствованию методов обогащения и к использованию других типов месторождений, содержащих мелкокристаллический берилл, в частности комплексные сподумен-берилловые руды.

Интенсивные исследования, проводившиеся в последние годы во многих странах, привели к открытию новых промышленных типов месторождений гидротермально-пневматолитического характера. Основные минералы этих месторождений – берtrandит, фенакит, хризоберилл, а в некоторых случаях вместе с ними присутствуют бехоит, гадолинит, гельвин и эвклаз.

Берtrandит $\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$ – минерал бесцветный, иногда бледно-желтый, содержит 39,6–42,6 % BeO ; в качестве примесей иногда присутствуют Al^{3+} и Fe^{3+} . Кристаллизация его происходит в широком диапазоне условий минералообразования, но при явно выраженном дефиците алюминия.

Фенакит $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$ – островной силикат, содержит 45,5 % BeO . Обычно бесцветен, но иногда окрашен примесями в винно-желтый или розовый цвет. Генетически родствен берtrandиту. В ближайшей перспективе планируется освоение его месторождений.

Хризоберилл Al_2BeO_2 содержит 18,1–20,7 % BeO . Окрашен в цвета от зеленого и зеленовато-желтого до буровато-желтого. Изумрудно-зеленая драгоценная разновидность хризоберилла известна под названием александрита. Окраска александрита вызвана примесью Cr^{3+} . Образование хризоберилла связано с пегматитовым и гидротермально-пневматолитическим процессами в условиях большого дефицита SiO_2 .

Содержание BeO в разрабатываемых рудах – от 0,02 до 0,6 %. В большинстве пегматитовых месторождений берилл входит в состав комплексных руд наряду с другими редкометальными минералами, берtrandитовые месторождения относятся к монометальным. Подтвержденные запасы бериллии за рубежом оцениваются в 900 тыс. т BeO . Около 80 % запасов сосредоточено в четырех странах: Бразилии (380 тыс. т), Индии (180 тыс. т), Аргентине (70 тыс. т) и США (55 тыс. т). По западным оценкам, в бывшем СССР запасы бериллии составляют 186 тыс. т.

Бериллиевые руды относятся к труднообогатимым вследствие близости свойств минералов бериллии и пустой породы.

Основные методы обогащения бериллиевых руд следующие.

1. *Ручная рудоразборка*. Применяют для крупнокристаллических берилловых руд (минимальный размер кристаллов должен быть ~ 10 мм) пегматитовых месторождений, что дает возможность извлекать лишь 30 % содержащегося в руде бериллия. Разработаны методы автоматизированной радиометрической рудоразборки по наведенной радиоактивности при облучении γ -лучами.

2. *Избирательное измельчение* применяют для руд, содержащих мягкие породы (сланцевые сланцы, тальк). Твердые минералы бериллия отделяют на грохотах или классификаторах от минералов пустой породы.

3. *Флотация*. Применяют для руд с мелкой вкрапленностью берилла. При обогащении сподумен-берилловых руд вначале производят флотацию сподумена. Ее хвосты, представляющие собой черновой берилловый концентрат, флотируют затем по кислотной или щелочной схеме. Флотационные методы дают возможность извлечь ~ 85 % берилла. При флотационном обогащении пегматитов, содержащих менее 0,1 % BeO , удалось получить концентраты с 8–11,5 % BeO с 70–80 %-ным извлечением.

3.4. Способы получения бериллия

Металлотермические методы

Эти методы были испробованы по отношению к оксиду и галогенидам бериллия. Для восстановления оксида бериллия из обычно применяемых металлов пригоден лишь Са. Однако продукт восстановления загрязняется кальцием вследствие образования соединения CaBe_{13} . Неудачна и попытка использовать для восстановления Ti и Zr. В данном случае реакция проходит в твердой фазе (температуры плавления компонентов очень высоки), поэтому выход во многом зависит от степени контактирования BeO с восстановителем, в связи с чем брикетирование производили под давлением 101 МПа. Этот процесс, проводившийся в глубоком вакууме (133 Па) и при 1785 °С, оказался слишком дорогим, чтобы получить широкое применение.

Для восстановления фторида и хлорида бериллия применимы все обычные металлы-восстановители. Из упомянутых галогенидов менее пригоден BeCl_2 . Его труднее обезводить, процесс восстановления можно проводить лишь ниже 550 °С (температура кипения BeCl_2). Это намного ниже температуры плавления металла, поэтому бериллий получается в виде тонкого порошка, который легко окисляется при выгрузке и с трудом отделяется от шлака.

Фторид бериллия ($T_{\text{кип}} = 1327$ °С) позволяет вести процесс с получением расплавленного бериллия, образующего корольки металла. Из восста-

новителей наиболее подходит магний, так как щелочные металлы, например Na, обладают низкой температурой кипения, кроме того, в процессе восстановления образуется соединение $\text{NaF} \cdot \text{BeF}_2$, которое далее не восстанавливается натрием, что существенно снижает выход бериллия.

Магнийтермическое восстановление фторида бериллия

Это самый распространенный метод получения металлического бериллия. Реакция восстановления фторида бериллия магнием протекает быстро уже при температуре около 900°C , однако для разделения продуктов реакции они должны быть нагреты до 1300°C , т. е. выше температур плавления бериллия и фторида магния. В процессе восстановления выделяется большое количество тепла, которое идет на испарение магния, что создает возможность выброса материала из зоны реакции. Указанные осложнения устраняют добавлением флюсов, на плавление которых это тепло и расходуется. Наиболее целесообразным оказалось использовать в качестве флюса избыток BeF_2 , что исключает загрязнение металла посторонними добавками. Система $\text{MgF}_2 - \text{BeF}_2$ позволяет выбрать наиболее рациональный состав шлака. Хорошие результаты могут быть достигнуты при введении магния в количестве не более 75 % от стехиометрически необходимого. При таком соотношении бериллий легко отделяется от шлака за счет растворения с поверхности частичек восстановленного металла оксидной пленки, мешающей их слиянию. Плотность шлака больше плотности бериллия, поэтому последний всплывает на поверхность ванны.

Восстановление ведут в графитовых тиглях, нагреваемых в индукционных печах. Расплавленный бериллий накапливается на поверхности шлака. При охлаждении тигля металл кристаллизуется раньше шлака, что позволяет извлекать слиток бериллия из расплава солей. Шлак в расплавленном состоянии сливают из тигля в графитовую изложницу. Соли с поверхности слитка бериллия растворяют в воде. Фторид бериллия извлекают из шлака в процессе выщелачивания раствором фторида аммония. Получаемый раствор поступает на стадию производства фторида бериллия. Нерастворимый осадок, состоящий из фторида магния, после переработки используют в качестве флюса в процессе восстановления. Частицы и куски восстановленного металла содержат 97 % Be, а также некоторое количество шлака и непрореагировавшего магния. Суммарное извлечение бериллия в процессе восстановления 96 %, продолжительность цикла 3,5 ч.

Электролитическое производство бериллия

Бериллий не может быть получен электролизом водных растворов его солей, так как имеет высокий отрицательный электродный потенциал, поэтому при электролизе на катоде выделяется водород. Электролитическое производство можно осуществить, используя расплавы солей, в частности расплавы галогенидов бериллия. Однако их расплавы не проводят ток, поэтому электролиз возможен лишь в присутствии

второго компонента, обладающего достаточной электропроводностью и более высоким по сравнению с галогенидами бериллия напряжением разложения. Этими свойствами обладают галогениды щелочных металлов.

Соответствующий состав электролита в принципе допускает использование и хлоридной, и фторидной ванн. Но высокая температура плавления BeF_2 ($800\text{ }^\circ\text{C}$) обуславливает проведение высокотемпературного процесса. Это влечет за собой конструктивные затруднения и способствует окислению выделяющегося металла. Предпочитают низкотемпературный электролиз из ванны, содержащей хлориды бериллия и натрия. Оптимальный состав электролита был найден в результате изучения плавкости в системе $\text{BeCl}_2 - \text{NaCl}$. В системе обнаружены низкотемпературная эвтектика ($215\text{ }^\circ\text{C}$), содержащая 50 % (мол.) BeCl_2 , и инконгруэнтно плавящееся соединение Na_2BeCl_4 . В этом соединении бериллий координационно связан с хлором, но связь неустойчива.

Электролиз проводят в сварных никелевых ваннах, снабженных электрическим нагревателем. Анод изготавливают из плотного графита, что снижает выкрашивание анода с поверхности и тем самым уменьшает возможность загрязнения электролита. Катодом служит сама никелевая ванна. В этом случае по окончании электролиза электролит перекачивают в другую ванну, а металл вычерпывают перфорированным ковшом. На некоторых предприятиях применяют съемные катоды в виде перфорированных никелевых ящиков, вставляемых в ванны. Ванну и катод перед электролизом берилируют для уменьшения загрязнения никелем.

Электролитический бериллий чище металлотермического. Это объясняется тем, что и электролиз, и предшествующее ему хлорирование BeO – рафинирующие операции. Указанное преимущество делает электролитический метод конкурентоспособным, несмотря на значительно меньший выход металла.

Контрольные вопросы

1. Укажите физико-химические свойства бериллия.
2. Как классифицируются сплавы на основе бериллия?
3. Какие существуют способы получения бериллия?
4. Какое сырье применяется для производства бериллия?
5. В чем сущность металлотермических методов получения бериллия?
6. На чем основано магнийтермическое восстановление фторида бериллия?
7. Как осуществляется электролитическое производство бериллия?

Глава 4 ТИТАН И ЕГО СПЛАВЫ

4.1. Физические и механические свойства

Физические свойства титана приведены в табл. 4. Титан плавится при довольно высокой температуре (1668 ± 4 °С); скрытая теплота плавления и испарения титана почти в два раза больше, чем у железа.

Таблица 4

Основные физические свойства титана

Свойства	Ti
Атомный номер	22
Атомная масса	47,88
Плотность при 20 °С, г/см ³	4,507
Температура плавления, °С	1668
Температура кипения, °С	3169
Атомный диаметр, нм	0,290
Скрытая теплота плавления, кДж/кг	358,3
Скрытая теплота испарения, кДж/кг	9790
Удельная теплоемкость при 20 °С, Дж/(кг·К)	521
Удельная теплопроводность при 20 °С, Вт/(м·К)	21,9
Коэффициент линейного расширения при 25 °С, 10 ⁶ , К ⁻¹	9,2
Удельное электросопротивление при 20 °С, мкОм·м	0,58
Модуль нормальной упругости, ГПа	103
Модуль сдвига, ГПа	39,2

Известны две аллотропические модификации титана. Низкотемпературная α -модификация, существующая до 882,5 °С, обладает гексагональной плотноупакованной решеткой. При температуре 25 °С периоды решетки α -титана составляют: $a = 0,29503$ нм, $c = 0,46831$ нм; $c/a = 1,5873$; кратчайшие межатомные расстояния равны 0,2894 и 0,2951 нм.

Высокотемпературная β -модификация, устойчивая от 882,5 °С до температуры плавления, имеет объемноцентрированную кубическую решетку. Период решетки β -титана при комнатной температуре, полученный путем экстраполяции данных для β -сплавов, равен 0,3282 нм.

По плотности титан занимает промежуточное место между двумя основными конструкционными металлами: алюминием и железом. Плотность α -титана при комнатной температуре равна 4,505 г/см³. При переходе α -титана в β -титан объем металла несколько уменьшается. Скрытая теплота аллотропического превращения в титане близка

к 4100 Дж/г-атом. Это значение в пять раз превосходит теплоту полиморфного превращения $\alpha \Leftrightarrow \gamma$ в железе. По удельной теплоемкости титан занимает промежуточное положение между алюминием и железом. Титан обладает низкой теплопроводностью, которая в 13 раз меньше теплопроводности алюминия и в 4 раза – железа. Коэффициент термического расширения титана при комнатной температуре сравнительно мал; с повышением температуры он возрастает.

Модули упругости титана невелики и обнаруживают существенную анизотропию. При измерении в направлении оси c модуль Юнга равен 146 ГПа, а в перпендикулярном направлении – 106 ГПа. Для поликристаллического титана среднее значение модуля Юнга 103 ГПа. Небольшое значение модулей упругости титана – существенный его недостаток, так как в некоторых случаях для получения достаточно жестких конструкций приходится применять большие сечения изделий по сравнению с теми, которые следуют из условий прочности.

Титан имеет довольно высокое удельное электросопротивление, которое в зависимости от содержания примесей колеблется от $42 \cdot 10^{-6}$ до $70 \cdot 10^{-6}$ Ом·см. При температурах ниже 0,45К титан становится сверхпроводником. Титан – парамагнитный металл.

Чистейший иодидный титан обладает высокими пластическими свойствами при сравнительно низкой прочности ($\sigma_b = 220...260$ МПа; $\sigma_{0,2} = 100...125$ МПа; $\delta = 50...70$ %; $\psi = 60...90$ %). Высокие пластические свойства титана по сравнению с другими гексагональными металлами (магнием, цинком, кадмием) объясняют различием в соотношении осей c/a . Соотношение c/a для идеальной гексагональной плотноупакованной решетки равно 1,633. Для кадмия и цинка отношение осей больше 1,633, а для магния почти равно идеальному значению, в связи с чем в этих металлах плоскость базиса (0001) – единственная плотноупакованная плоскость. Поскольку плотноупакованные плоскости являются преимущественными плоскостями скольжения, возможности пластической деформации указанных металлов ограничены.

У титана соотношение осей c/a , равное 1,587, на 2,9 % меньше, чем у идеальной решетки. Сближение плоскостей базиса в плотноупакованной структуре может быть достигнуто лишь увеличением межатомных расстояний в этих плоскостях. По этой причине плотность упаковки атомов в плоскости базиса титана меньше теоретической, и она уже не является единственной плоскостью скольжения. Скольжение в титане протекает преимущественно по призматическим плоскостям {1010} и в меньшей степени по пирамидальным плоскостям {1011} и плоскости базиса (0001). Скольжение во всех случаях происходит в направлении наибольшей плотности упаковки атомов <1120>.

Помимо этого пластическая деформация в титане осуществляется путем двойникования по плоскостям {1012}; {1121}; {1122}; {1123} и {1124}. В отличие от других металлов с гексагональной структурой в титане может происходить поперечное скольжение по тем же самым плоскостям, что и первичное скольжение {1010}.

В β -титане механизм скольжения такой же, как и в других металлах с объемноцентрированной решеткой. Скольжение протекает по плоскостям {110} и {112} в направлении наибольшей плотности упаковки $\langle 111 \rangle$.

4.2. Сырье для получения титана

Из числа известных минералов титана основное промышленное значение имеют два – рутил и ильменит.

Рутил TiO_2 является наилучшим видом сырья при производстве титана, но крупные месторождения рутиловых руд встречаются редко. Ильменит FeTiO_3 – наиболее распространенный минерал титана. Ильменитовые руды представляют собой рассыпные породы, встречающиеся часто в смеси с магнетитом. Такие руды называют титаномагнетитами. До 40 % ильменита добывается из речных и прибрежных морских песков. В этих рудах содержание титана доходит до 35 %.

Перспективным сырьем для получения титана являются перовскитовые CaTiO_3 и сфеновые $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ руды. Их использование становится рентабельным только при комплексной переработке.

Ценными элементами являются тантал, ниобий, цирконий и элементы редких земель.

Титановые руды с содержанием титана от 6 до 35 % перед поступлением в металлургическое производство подвергают обогащению с использованием гравитационных методов, магнитной или электростатической сепарации. Рутиловые концентрации содержат до 95 % TiO_2 . Примерный состав ильменитовых концентратов следующий, %: TiO_2 – 42...60; FeO – 26...34; Fe_2O_3 – 12...25; CaO – до 2; SiO_2 – 1,5...3,5; MgO – 1...3.

Некоторые титаномагнетитовые руды не поддаются механическому обогащению. В этом случае для выделения титана используют восстановительную плавку с получением чугуна и богатого титанового шлака (80...87 % TiO_2). Восстановительную плавку применяют также для первичной обработки ильменитовых концентратов с целью разделения титана и железа.

Таким образом, исходным сырьем для металлургического производства титана могут быть рудные концентраты и титановые шлаки, а также иногда технический диоксид титана, получаемый при разложении ильменитовых концентратов серной кислотой.

Реакции взаимодействия титана с кислородом, азотом, углеродом, оксидом углерода и парами воды протекают с большой убылью энергии Гиббса. Поэтому даже ничтожные количества этих примесей ведут к образованию оксидов, карбидов и нитридов титана. Кроме того, кислород и азот способны растворяться в титане.

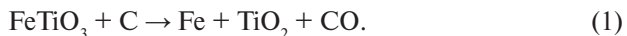
Следовательно, на всех стадиях производства титана необходимо исключить его контакт с указанными выше веществами. Это достигается герметизацией металлургической аппаратуры и созданием в ней нейтральной атмосферы или вакуума. Кроме того, обязательным условием является высокая чистота исходных соединений титана, а также применяемых реагентов-восстановителей.

В настоящее время подавляющая часть титана, выпускаемого промышленностью, производится путем восстановления тетрахлорида титана магнием. В небольших количествах титан получают восстановлением TiO_2 кальцием или гидридом кальция.

В голове технологической схемы перед хлорированием проводят пирометаллургическую подготовку исходного сырья восстановительной плавкой на титановый шлак. На восстановительную плавку могут поступать ильменитовые концентраты или титаномагнетитовые руды. Целью плавки является избирательное восстановление оксидов железа. Возможность разделения титана и железа в этом процессе основана на большом различии в прочности оксидов титана и железа. При восстановительной плавке оксиды железа восстанавливаются до металлического состояния с получением чугуна, а титан в виде TiO_2 переходит в шлак.

Необходимость проведения восстановительной плавки связана с тем, что прямое хлорирование железосодержащих концентратов требует больших дополнительных затрат хлора на образование хлорида железа, который трудно в дальнейшем использовать.

Восстановительную плавку ильменитовых концентратов проводят в электрических печах. Основной процесс плавки описывается в общем случае уравнением



Плавку стремятся вести с минимальной добавкой флюсов или совсем без них, чтобы не снижать содержания TiO_2 в шлаках менее 82...87%. Титановые шлаки имеют высокую температуру плавления ($> 1500^\circ C$) и значительную вязкость, что и обуславливает применение для восстановительной плавки электрических печей.

В качестве восстановителя при плавке используют кокс или антрацит. Шлак и чугун периодически сливают через летку в общую изложницу. Температура шлака на выпуске составляет 1570...1650 °C. После расливания и затвердевания чугун и шлак разделяют и направляют на соответствующую переработку. Извлечение титана в шлак составляет 96...96,5 %.

В небольших количествах для нужд черной металлургии из ильменитовых концентратов алюмотермическим способом в электропечах получают ферротитан состава, %: Ti – 25...30; Al – 5...8; Si – 3...4; железо – остальное.

Технология получения металлического титана из титановых шлаков и других видов окисленного сырья складывается из двух основных стадий. Вначале хлорированием исходных сырьевых материалов газообразным хлором получают тетрахлорид титана по реакции



Затем после очистки технического тетрахлорида от примесей ректификацией его подвергают магнеетермическому восстановлению до металлического титана:



Газообразный хлор в виде анодного газа магниевых электролизеров и металлический магний, необходимые для получения титана, поступают из магниевого производства, а хлорид магния вновь возвращается на электролитическое получение магния. Технологическая кооперация титанового и магниевого производств является важнейшим атрибутом современной титаномагниевого промышленности.

Восстановление титана из его тетрахлорида магнием проводят при 750...850 °С, т. е. при температуре, значительно ниже температуры его плавления. По этой причине металл получают в виде спеченных кристаллов – губки. Губчатый титан является товарной продукцией титаномагниевого комбинатов.

Весьма перспективным является электролитический способ получения титана. Главное его преимущество – отсутствие дефицитного металлического восстановителя. Достигнуты значительные успехи в разработке и совершенствовании этого метода. Общие принципы процесса электролиза уже используются в промышленной практике при электролитическом рафинировании титана.

4.3. Производство титана

Производство тетрахлорида титана

Получение чистого тетрахлорида титана TiCl_4 складывается из двух основных технологических операций – производства технического хлорида и его очистки от примесей.

Тетрахлорид титана представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 136 °С. Его можно получить воздействием на TiO_2 газообразным хлором в присутствии угля при 700...900 °С. TiCl_4 образуется по экзотермическим реакциям (2) и



Наиболее интенсивно при температурах выше 800 °С хлорирование идет по реакции (2).

Кроме оксида титана хлор взаимодействует с кислородными соединениями других элементов, присутствующих в исходной шихте. При этом образуются хлориды железа, кремния, ванадия и др.

Хлорированию обычно подвергают измельченные титановые шлаки восстановительной плавки ильменита или рутиловые концентраты. Возможны три способа хлорирования титаносодержащих материалов: брикетированных шихт, в солевом расплаве и в кипящем слое (КС). Хлорирование брикетированных шихт требует проведения подготовительных операций измельчения компонентов шихты, их смешивания, брикетирования и прокаливания брикетов. Перед брикетированием измельченные сырьевые материалы смешивают с углем или нефтяным коксом (20...25 % от массы шихты). Смесь брикетируют с добавкой связующих материалов и прокаливают при 800 °С без доступа воздуха. Коксование связующего приводит к повышению прочности брикетов и повышению пористости (газопроницаемости).

Для хлорирования брикетированных шихт используют шахтные электрические печи или шахтные хлораторы непрерывного действия с движущимся слоем брикетов, которые пригодны для хлорирования титановых шлаков с суммарным содержанием СаО и MgO не более 5 %.

Шахту хлоратора, футерованную огнеупорными материалами, загружают брикетами с помощью золотникового питателя. Отработанные брикеты выгружаются с помощью шнека. Это обеспечивает непрерывный поток шихты через реакционную зону печи.

При пуске хлоратора его разогревают, а брикеты подогревают до 500...600 °С. После выхода на заданный режим процесс хлорирования протекает за счет теплоты экзотермических реакций, обеспечивающих рабочую температуру 950...1000 °С.

Хлорирование проводят анодными газами магниевых электролизеров, содержащими 65...70 % хлора.

Основной недостаток хлорирования шихты с предварительным брикетированием – большие затраты на приготовление брикетов. Одним из способов, устраняющих этот недостаток, является хлорирование в солевом расплаве. Процесс проводят в хлоридном расплаве, представляющем собой отработанный электролит магниевых электролизеров и содержащем в основном хлориды калия, натрия, кальция и магния. Шихта, состоящая из измельченного шлака и кокса, загружается на поверхность расплава сверху, хлор подается снизу через фурмы.

Хлорирование в солевом расплаве проводится при 800...850 °С. Необходимая температура поддерживается за счет теплоты экзотермических реакций. Избыточная теплота отводится с помощью водоохлаждаемых кессонов.

Тетрахлорид титана после выхода из хлоратора поступает в конденсатор, а нелетучие хлориды ($MgCl_2$, $CaCl_2$ и др.) накапливаются в расплаве. Отработанный расплав периодически заменяют свежим.

Хлорирование TiO_2 в КС не нашло пока широкого применения в промышленности, несмотря на значительные преимущества метода. В аппаратах КС обеспечиваются высокие скорости протекания реакций, простота регулирования процесса и его непрерывность. Кроме того, этот метод не требует брикетирования шихты.

Основными причинами ограниченного использования процесса хлорирования в КС являются трудности подбора оптимальной крупности исходного шлака и кокса, обеспечивающей устойчивое совместное витание частиц всех компонентов шихты и незначительный пылевойнос материала.

Для устранения этих затруднений и лучшего использования хлора процесс целесообразно проводить в хлораторе КС, состоящем из нескольких камер, расположенных друг над другом и создающих противоточную многократную обработку шихты хлором.

Выходящая из хлораторов любого типа парогазовая смесь имеет сложный состав. Она содержит хлориды различной летучести и механически увлеченные твердые частицы. Дальнейшая переработка парогазовой смеси направлена на выделение из нее механических включений и конденсацию паров тетрахлорида титана.

Наиболее распространенная схема пылеулавливания и конденсации включает улавливание твердых хлоридов в пылевых камерах и рукавных фильтрах и уменьшение количества паров $TiCl_4$ в конденсаторах.

Полученный в результате конденсации технический тетрахлорид титана содержит, %: $TiCl_4$ – 97...99; $SiCl_4$ – 1,5...2,5; $FeCl_3$ – 0,02...0,003 и VCl_4 – до 0,02. Извлечение титана в этот продукт составляет 92...93 %. Технический тетрахлорид очищают от примесей методом ректификации.

Ректификацией называется процесс многократной последовательной дистилляции и конденсации летучих компонентов. Этот метод позволяет разделять вещества даже с близкими температурами кипения. Основные компоненты технического тетрахлорида титана кипят при следующих температурах, °С: $TiCl_4$ – 136; $FeCl_3$ – 319; VCl_4 – 164; $SiCl_4$ – 57.

Ректификацию проводят в аппаратах, называемых ректификационными колоннами. Колонна представляет собой набор тарелок, установленных друг над другом, в количестве до 40...50 штук в вертикальной шахте. Каждая тарелка имеет отверстие с порогом, удерживающим слой жидкости определенной высоты. При сборке колонны отверстия смежных тарелок располагают на противоположных торцах, что создает удлиненный зигзагообразный путь движения паров.

Тарелки бывают двух типов – с выпуклым и плоским дном. Тарелки с выпуклым дном устанавливаются в обогреваемой части колонны; большая часть жидкости в них находится вблизи внешних обогреваемых стенок колонны. Тарелки с плоским дном устанавливают в конденсирующей части колонны.

Ректификацию $TiCl_4$ проводят в ректификационных колоннах из нержавеющей стали в две стадии. Сначала при 60...130 °С возгоняют наиболее низкокипящий компонент – тетрахлорид кремния – и другие летучие примеси. Полученный остаток, содержащий $TiCl_4$ с примесью высококипящих хлоридов, направляют во вторую колонну с температурой 136 °С. В этой стадии преимущественно возгоняется и переходит в дистиллят чистый тетрахлорид титана, а все высококипящие примеси остаются в кубовом остатке второй дистилляции.

Очищенный тетрахлорид титана содержит ряд примесей – Al, V, Cr, Cu, Si, Mn, Ta, Nb, Zr в количествах 10^{-3} ... 10^{-5} %, что лежит в пределах чувствительности спектрального анализа.

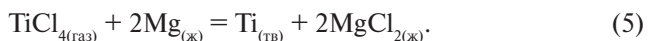
Извлечение титана в очищенный продукт из технического тетрахлорида составляет около 96 %. Чистый $TiCl_4$ является сырьем для получения металлического титана.

Магнетермическое восстановление тетрахлорида титана

Восстановление тетрахлорида титана до металлического состояния проводят магнием или натрием. Первоначально в титановой промышленности в качестве восстановителя применяли только магниий. В настоящее время многие титановые заводы используют натриетермический процесс, который обладает рядом преимуществ. В зависимости от способа восстановления титан получают в виде губчатого металла или порошка.

Восстановление магнием проводят в стальных герметичных аппаратах в атмосфере аргона или гелия. Аппарат состоит из стальной реторты с крышкой, оборудованной патрубками для загрузки твердого или жидкого магния, и печи с электрическим или газовым обогревом.

В реторту, где находится магниий, из напорного бака поступает тетрахлорид титана. Его пары взаимодействуют с магнием по реакции



Реакция восстановления титана экзотермическая. Выделяющейся теплоты вполне достаточно для самопроизвольного течения процесса. Нагрев реторты необходим только в начале и в конце операции. Процесс можно вести только в интервале температур 720...975 °С. Нижний температурный предел ограничен температурой плавления $MgCl_2$ (714 °С), а верхний – началом взаимодействия титана с железом реторты, которое сопровождается образованием легкоплавкой эвтектики титан – железо. Оптимальную температуру (850...900 °С) поддерживают регулированием скорости подачи хлорида титана.

При температурах проведения процесса материалы в реторте должны теоретически разделяться на три слоя: жидкий магний, хлорид магния и губчатый титан. Фактически же большая часть жидких фаз впитывается образующимся губчатым металлом. Это замедляет реакцию восстановления. С целью обнажения поверхности губки и более полного использования рабочего объема реторты хлористый магний периодически выпускают.

В процессе восстановления тетрахлорида титана сливают 75...85 % общего количества образующегося хлористого магния, который направляют в магниевое производство на электролиз для регенерации магния и хлора.

Магний в аппарат также лучше загружать отдельными порциями. Это обеспечивает протекание процесса с более равномерной скоростью и получение губки более однородного состава.

Применяемые на титановых заводах аппараты для магниетермического получения титана позволяют получать за одну операцию 500...3000 кг титановой губки.

Титановая губка представляет собой пористую спекшуюся массу титана, пропитанную остатками $MgCl_2$ и избыточного магния. Этот продукт, называемый реакционной массой, содержит, %: Ti – 55...65; $MgCl_2$ – 25...35; Mg – 9...12.

Для очистки реакционной массы применяют вакуумную дистилляцию, которая основана на относительно высокой упругости паров магния и его хлорида при 850...950 °С по сравнению с титаном. Процесс может быть осуществлен по двум вариантам.

По первому варианту очистки реакционную массу извлекают с помощью пневматического зубила, высверливанием или выфрезеровыванием. Этот метод позволяет увеличить производительность дистилляционного аппарата за счет более полной загрузки реторт.

При осуществлении дистилляции без выгрузки массы (второй вариант очистки) к реторте вместо крышки присоединяют водоохлаждаемый конденсатор и устанавливают реторту в печь. Температура дистилляции 950...1000 °С, вакуум внутри реторты ~ 0,01 Па. Во избежание вдавливания разогретых стенок реторты печь делают герметичной и в ней также поддерживают вакуум.

При нагреве в вакууме из реакционной массы возгоняют магний и его хлорид, пары которых образуют в конденсаторе кристаллическую друзу, которую отправляют в цех производства магния.

Процесс вакуумной очистки губчатого титана продолжается 50...60 ч для аппарата вместимостью 2 т губки. По окончании процесса реторту извлекают из печи и транспортируют в отдельное помещение, где ее демонтируют, а губку выбивают с помощью пневматических зубил или выдавливанием на прессе.

По техническим условиям титановая губка первого сорта марки ТГ-100 должна содержать, % не более: Cl – 0,08; Fe – 0,07; H – 0,02; C – 0,03; Si – 0,04; O – 0,04. При этом устанавливается также предельно допустимая твердость по Бринеллю переплавленного образца.

Магнитоермический способ получения титана из тетрахлорида оказывается экономически и технологически целесообразным только при комбинировании титанового и магниевых производств, которое обеспечивает наиболее рациональную регенерацию реагентов и переработку отходов.

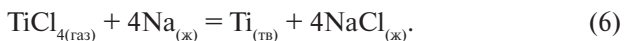
Натриотермическое восстановление тетрахлорида титана

Натрий как восстановитель титана из хлорида по сравнению с магнием имеет следующие преимущества:

- 1) легкость транспортировки натрия по трубам и точность дозировки при подаче его в реактор вследствие низкой температуры плавления (98 °С);
- 2) высокие скорости восстановления $TiCl_4$ при 100%-м использовании восстановителя;
- 3) простота отделения продукта реакции от металлического титана водным выщелачиванием;
- 4) титан получается в виде порошка, что облегчает его выделение из реакционной массы и дозировку при дальнейшем использовании.

К недостаткам следует отнести большую емкость аппаратуры вследствие малой плотности натрия, трудность отвода теплоты при высокой скорости экзотермического процесса и более жесткие требования к соблюдению правил техники безопасности из-за высокой химической активности натрия, который легко самовозгорается на воздухе.

В промышленной практике восстановление $TiCl_4$ натрием можно вести в интервале температур 801...883 °С, ограниченном соответственно точкой плавления хлористого натрия и точкой кипения натрия. В этих условиях взаимодействуют в основном газообразный хлорид титана и жидкий натрий:



Восстановление ведут в атмосфере аргона в аппаратах из нержавеющей стали, куда одновременно подают тетрахлорид титана и жидкий натрий в соотношении, близком к стехиометрическому. Вначале аппарат откачивают, заполняют аргоном и нагревают в печи до 650...700 °С. После начала процесса восстановления печь отключают и восстановление идет полностью за счет теплоты химических реакций. Избыточная теплота отводится обдувкой реторты воздухом.

Готовую реакционную массу вырезают из реторты на станке специальной фрезой и измельчают в молотковой дробилке до крупности 10 мм.

Выделение титана из измельченной массы проводят выщелачиванием водой. После растворения NaCl титановый порошок отделяют от раствора на центрифуге и сушат в вакуумной сушилке. Порошок имеет крупность от 2,4 до 0,2 мкм. Среднее содержание в нем примесей, %: С – 0,01...0,07; О – 0,04...0,15; N – 0,001...0,02; H – 0,005...0,019.

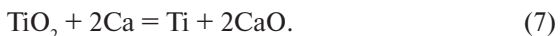
Восстановление диоксида титана

В небольших количествах титан получают путем прямого восстановления диоксида титана. Сырьем для этого процесса служат чистые рутиловые концентраты и диоксид титана, выделенный серно кислотным способом из ильменита или полученный из тетрахлорида титана.

Из доступных восстановителей наибольшим сродством к кислороду обладает кальций, который может восстановить диоксид титана до металла. Однако даже в этом случае не удается получить титан, содержащий менее 0,2 % O₂.

Кроме металлического кальция в качестве восстановителя иногда используют гидрид кальция CaH₂.

Кальциетермическое восстановление протекает по следующей экзотермической реакции:



Выделяющейся теплоты недостаточно для автогенного протекания процесса; необходим внешний подогрев.

Восстановление ведут в атмосфере аргона при 1000...1100 °С, когда кальций находится в жидком и частично парообразном состоянии. Для восстановления TiO₂ нужно применять очищенный дистилляцией кальций, чтобы избежать загрязнения титана примесями азота и углерода.

В результате восстановления TiO₂ кальцием получают мелкодисперсный порошок титана с крупностью зерен 2...3 мкм.

Кальциетермическое восстановление TiO₂ проводят в герметичных ретортах из жаростойкой стали. Шихту, состоящую из смеси диоксида титана, кальция и хлорида кальция, перед загрузкой брикетируют. Добавка CaCl₂ способствует укрупнению зерен титана.

Продукт восстановления измельчают, обрабатывают сначала водой, затем подкисленными уксусной, азотной или соляной кислотами, вновь промывают водой и сушат. Для снижения содержания кислорода до 0,2 % и менее применяют повторное восстановление титанового порошка кальцием.

Титан после кальциетермического восстановления TiO₂ содержит 98,5...99,0 Ti.

Восстановление TiO₂ гидридом кальция CaH₂ является разновидностью кальциетермического процесса, который в общем виде описывается уравнением



Как следует из этой реакции, в этом процессе получается не металлический титан, а гидрид титана. Это является определенным преимуществом технологии, так как порошок гидрида титана в меньшей степени окисляется при отмывке оксида кальция водой, чем титановый порошок.

Порошок гидрида титана используют главным образом в порошковой металлургии.

Рафинирование титана

Для получения титана высокой чистоты в основном используют метод термической диссоциации иодида титана. Иодидное рафинирование позволяет достаточно глубоко удалить из титана ряд примесей. Сравнительный состав иодидного и магниетермического титана приведен в табл. 5.

Таблица 5

Состав иодидного и магниетермического титана, %

Элемент	Титан	
	иодидный	губчатый
Титан	99,9...99,95	99,8
Углерод	0,01...0,03	0,01...0,03
Кислород	0,005...0,01	0,05...0,015
Азот	0,001...0,004	0,01...0,05
Магний	0,0015...0,002	0,04...0,12

Иодидный способ очистки титана основан на обратимости реакции образования и термического разложения газообразного иодида по схеме:



Сырой титан, реагируя при повышенной температуре с парами иода, образует иодид; последний, находясь в парообразном состоянии, приходит в соприкосновение с раскаленной титановой нитью и диссоциирует на титан и иод. При этом титан оседает на проволоке, а иод вновь вступает во взаимодействие с рафинируемым титаном и т. д. На поверхности проволоки постепенно наращивается титан. В зависимости от режима проведения процесса получают плотные прутки или крупнокристаллические, менее плотные отложения.

В производственных масштабах иодидную очистку титана ведут в аппаратах, изготовленных из хромоникелевого сплава, устойчивого против действия паров иода и TiI_4 . Загрязненный титан в виде губки или порошка загружают в кольцевой зазор между стенкой реактора и молибденовой сеткой. Титановая проволока диаметром 3...4 мм с помощью растяжек из молибденовых крючков в форме V-образных петель закреплена на изоляторах. Общая длина нити около 11 м. Иод помещают в стеклянной ампуле.

Вначале подготовленный к процессу реактор вакуумируют. После создания вакуума его отсоединяют от вакуумной системы и впускают иод. Для подачи иода специальным устройством разбивают ампулу. Пары иода распространяются по всему объему реактора и начинают взаимодействовать с титаном. Образующийся при этом иодид титана также занимает весь объем рабочей камеры. Когда через нить начинают пропускать электрический ток, она раскаляется и на ней начинается процесс термической диссоциации TiI_4 .

Практически в реактор вводят 7...10 % иода по отношению к теоретической потребности для иодирования всей массы загруженного титана. В одном аппарате за полный цикл получают до 24 кг рафинированного титана, или 10 кг за сутки. Иодидный титан очень дорог, и применение его ограничено.

Возможно также электролитическое рафинирование титана. При электролизе анодом служит загрязненный примесями титан, погруженный в расплавленный электролит из хлоридов щелочных металлов. В процессе электролиза титан электрохимически переходит в электролит и осаждается в стальном катоде.

Электролиз ведут в атмосфере аргона при $850\text{ }^\circ\text{C}$ и катодной плотности тока $0,5...1,5\text{ A/cm}^2$. На катоде выделяется крупнокристаллический осадок титана.

Электролитическое рафинирование титана представляет собой большой интерес для очистки черного титана, получаемого непосредственно восстановлением титановых шлаков.

Производство компактного титана

Губчатый титан не пригоден для непосредственного использования в качестве конструкционного материала. Для этого титан нужно превратить в компактный материал. Получение компактного титана можно осуществить плавкой титановой губки или порошка либо методом порошковой металлургии. Основным промышленным способом получения компактного титана в настоящее время является дуговая вакуумная плавка. Этим способом получают слитки массой до 10 т. Порошковая металлургия перспективна при производстве заготовок и изделий небольших размеров.

Основной трудностью при осуществлении плавки является способность титана реагировать с газами и со всеми огнеупорными материалами.

На ранних стадиях развития производства компактного металла губчатый титан плавил в индукционных печах с графитовым тиглем в атмосфере аргона или в вакууме. Однако в этом случае получали металл, содержащий не менее 0,25 % углерода, который резко ухудшал физико-механические свойства титана из-за образования карбида.

Это послужило причиной освоения электрической дуговой плавки в вакууме в медном водоохлаждаемом тигле с расходуемым электродом из титана. Вследствие высокой теплопроводности меди и быстрого отвода теплоты жидкий металл, соприкасаясь со стенками тигля, затвердевает и образует на них корку. Это исключает взаимодействие титана с медью. Вакуумные дуговые печи работают на переменном или постоянном токе. Расходуемый электрод является катодом, расплав — анодом. Выпрямление тока осуществляют с помощью кремниевых или германиевых выпрямителей. Наибольшее распространение в титановой промышленности получили печи, в которых расходуемый электрод расходуют вне печи прессованием титановой губки или порошка. Готовый электрод приваривают к электрододержателю и помещают в печь, в которой находится водоохлаждаемый медный кристаллизатор. С помощью электрододержателя к электроду проводят ток и осуществляют его перемещение.

При изготовлении электродов обычно сначала прессуют брикеты небольшой длины, которые затем сваривают аргонодуговой сваркой или спекают контактным нагревом в самой плавильной печи.

Металл плавится в пламени дуги, возникающей между верхним расходуемым электродом и нижним электродом — расплавленным металлом в медной изложнице. Горение дуги в вакууме обеспечивается присутствием в узком зазоре между расплавом и расходуемым электродом ионизированных паров титана.

Для регулирования формы дуги и предотвращения возникновения побочных дуг применяют магнитную катушку, расположенную эксцентрично по отношению к кристаллизатору.

Плавку титановой губки в компактный слиток можно проводить также в дуговых печах с вольфрамовым электродом. Титановая губка в этом случае подается из шихтового бункера в зону горения дуги.

При плавке в дуговых электрических печах получают слитки титана диаметром 350...500 мм, массой до 10 т. Для этого используют силу тока 8000...9000 А при напряжении 25...30 В. Скорость плавки колеблется от 3,7 до 4,5 кг/мин. Выплавленный в дуговых печах титан содержит не менее 99,8 %Ti.

Методом дуговой вакуумной плавки получают также легированные титановые сплавы. Легирующие добавки вводят либо в шихту для прессования электрода, либо в зону горения дуги. В любом случае полученный слиток требует повторной переплавки с целью повышения равномерности состава сплава. При переплавке первичный слиток используют в качестве расходуемого электрода.

Разновидностью дуговой вакуумной плавки титана и ряда других тугоплавких цветных металлов является дуговая гарнисажная плавка

с разливкой металла в изложницу. По этому методу сначала из расходного электрода в медном кристаллизаторе с наружным соленоидом наплавляют слиток. По его готовности электрод заменяют на вольфрамовый и слиток расплавляют таким образом, что на стенках кристаллизатора остается слой твердого металла. Ванну расплава выдерживают некоторое время для ее дегазации и раскисления, затем с помощью соленоида и дуги расплав перегревают и за счет этого проплавляют отверстие в донной части гарнисажа, через которое разливают металл в изложницу. Гарнисажная плавка обеспечивает получение однородных по составу слитков с мелкозернистой структурой.

Для получения однородных мелкозернистых слитков титана и его сплавов находит применение также электрошлаковый переплав. Разрабатываются процессы плавки титана в плазменно-дуговых печах.

Компактный титан может быть получен также методами порошковой металлургии. Механические свойства титана, полученного этим способом, практически не отличаются от свойств титана, выплавленного в дуговых печах. Однако ввиду ограниченности размеров заготовок метод порошковой металлургии перспективен для производства титана и его сплавов только в случае массового изготовления изделий небольших размеров.

Контрольные вопросы

1. Укажите физико-химические свойства титана.
2. Какое сырье применяется для получения титана?
3. Каковы особенности производства тетрахлорида титана?
4. В чем сущность магниетермического способа производства титана?
5. В чем сущность натриетермического способа производства титана?
6. В чем сущность кальциетермического способа производства титана?

Глава 5 МЕДЬ И ЕЕ СПЛАВЫ

5.1. Свойства меди

Медь относится к подгруппе IV периодической системы Д.И. Менделеева. Ее порядковый номер 29, атомная масса 63,54. Медь плавится при 1083 °С и кипит при 2540 °С. В меди не обнаружено полиморфных превращений, во всем интервале температур ниже точки плавления она имеет ГЦК решетку, период которой при 20 °С равен 0,36153 нм. Медь относится к тяжелым металлам, ее плотность при 20 °С – 8,94 г/см³.

Медь – диамагнитный металл с очень небольшой удельной магнитной восприимчивостью. Электропроводность меди почти такая же, как и самого электропроводного металла – серебра.

Примеси, содержащиеся в меди, снижают ее электропроводность (рис. 2). Значительно повышают электрическое сопротивление меди Р, As, Al, Fe, Sb, Sn. Кислород в небольших количествах повышает электропроводность меди, поскольку он способствует удалению при плавке окисляющих примесей из расплава.

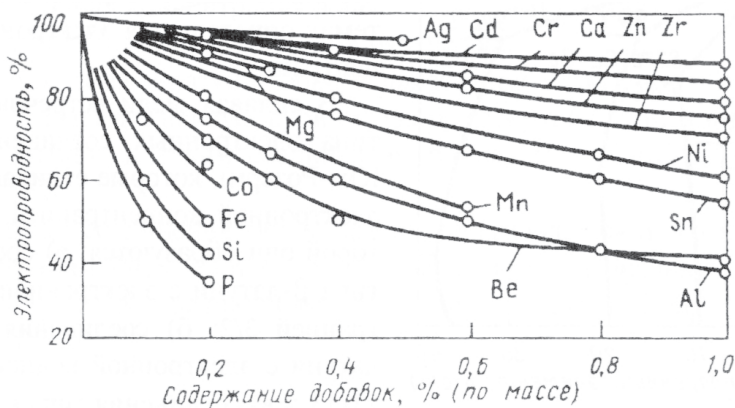


Рис. 2. Влияние примесей и легирующих элементов на электропроводность меди

Чистейшая медь обладает небольшой прочностью и высокой пластичностью. Временное сопротивление разрыву чистой меди составляет примерно 200 МПа, предел текучести 40...80 МПа; поперечное сужение 80...95 %, относительное удлинение 35 %.

Химическая активность меди сравнительно невелика. Медь растворяется в минеральных кислотах, в частности в азотной и горячей

концентрированной серной. В отсутствие кислорода и других окислителей разбавленные соляная и серная кислоты на медь не действуют.

При обычной температуре сухой воздух и вода порознь не действуют на медь и она сохраняет свой розовато-красный цвет. Во влажном воздухе медь тускнеет из-за образования на ее поверхности темно-красного оксида Cu_2O . В присутствии во влажной атмосфере CO_2 образуется зеленый налет основного карбоната $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

При температурах 800...900 °С при 10-мин. нагреве кислород проникает в медь на глубину до 1,6 мм.

5.2. Медные руды и их обогащение

Обычное содержание меди в рудах от 0,7 до 2 %, более богатые встречаются редко. Главные запасы меди в недрах представлены сульфидными рудами, а сплошных колчеданных, смешанных и окисленных руд сравнительно мало.

Сульфидные руды обогащают флотацией, получая концентраты, содержащие до 55 % Cu (в большинстве случаев, однако, от 11 до 35 % Cu). Извлечение меди в концентраты составляет 80–95 %.

Пирит депрессируют известью или содой. Собираателями служат ксантогенат или аэрофлот (от 35 до 100 г/т руды), вспенивателем – сосновое масло (25–50 г/т).

При флотации колчеданных руд (медистых пиритов) необходимо весьма тонкое измельчение, иногда до 0,044 мм, из-за тесного взаимного прораствания сульфидов меди и железа.

Хорошие результаты флотации окисленных руд возможны лишь в присутствии обособленных минералов меди – малахита и азурита, поверхность которых сульфидируют, добавляя в пульпу сернистый натрий. Зерна минералов, покрытые с поверхности пленкой CuS , при флотации ведут себя подобно сульфидам.

Хризоколла не сульфидируется и не флотируется. Не поддается флотации также медь, химически или сорбционно связанная с алюмосиликатами и гидратированными окислами железа.

Удовлетворительно обогатимых окисленных медных руд, дающих извлечение меди в концентратах 75–85 %, сравнительно мало. Упорные же руды, из которых удается извлечь всего 20–30 % Cu , флотировать невыгодно.

Медные концентраты получают также флотацией различных комплексных руд, о которой говорится ниже. Здесь приводятся только примерные данные о составе некоторых концентратов (табл. 6).

Медные концентраты – всегда тонкие порошки с частицами мельче 100 мкм, а иногда и мельче 40 мкм (0,04–0,1 мм).

Обогатительные фабрики выдают концентраты после фильтрования с влажностью 8–10 %, и только при необходимости дальних перевозок их сушат, снижая влажность до естественной гигроскопичности, т. е. до 3–5 %.

Таблица 6

Примеры состава медных концентратов

Исходная руда	Содержание в концентрате, %						
	Cu	Zn	S	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
Медистые колчеданы	11 – 20	4 – 7	35 – 43	32 – 37	3 – 5	3 – 7	0,5 – 2
Медно-цинковая	11 – 15	2 – 4	30 – 35	25 – 30	3 – 5	3 – 7	0,5 – 2
Вкрапленники	20 – 25	–	30	25 – 27	5 – 10	5 – 8	0,5 – 2
Порфировая или песчаники	28 – 35	–	15 – 20	16 – 20	20 – 29	5 – 8	1 – 2

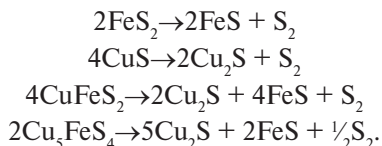
5.3. Получение меди

В современной практике не все сульфидные руды меди подвергают флотации. Некоторые из них, более богатые и содержащие мало металлов-спутников, выгодно непосредственно плавить.

Состав минералов при обогащении не изменяется, поэтому между составами руды и концентрата имеются только количественные различия. Следовательно, переработка руд и концентратов имеет одну и ту же физико-химическую основу.

Если расплавить сульфидную руду или полученный из нее концентрат, то расплавленная масса разделится на два жидких слоя – сплав сульфидов и сплав окислов. Расслаивание объясняется различной плотностью и малой взаимной растворимостью расплавленных сульфидов и окислов. Сплав сульфидов называют штейном, а сплав окислов – шлаком. Шлак всплывает над штейном, так как плотность штейнов около 5, а шлаков – около 3.

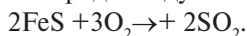
Еще до плавления при нагревании минералы меди и железа существенно изменяют состав, разлагаясь с образованием простых сульфидов и паров серы:



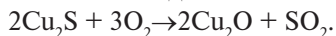
Простые сульфиды железа и меди устойчивы при высоких температурах, поэтому штейн, независимо от минералогического состава сырья, – всегда сплав Cu₂S и FeS.

Пустая порода (SiO_2 , CaO , Al_2O_3) переходит при плавке в шлак, который можно легко отделить от штейна и вывести из производства. Следовательно, даже простое расплавление руды или концентрата позволяет сконцентрировать медь в штейне.

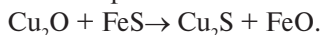
Чтобы перевести в шлак и часть железа, надо его сульфид превратить в закись действием кислорода воздуха:



Но одновременно возможно подобное окисление Cu_2S :



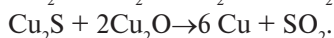
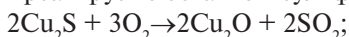
Однако практически окисляется только сера FeS : закись меди вновь сульфидируется остаточным сернистым железом:



Эта реакция считается основной в пирометаллургии меди: она позволяет отделить медь от железа, распределив их между жидкими расплавами – штейном и шлаком.

Часть серы можно окислить перед плавкой посредством обжига (иногда обжиг применяют для сырья с высоким содержанием серы). Если при обжиге или плавке окислить всю серу, связанную с железом, все железо перейдет в шлак. Полученный штейн окажется близким по составу к чистой полусернистой меди (79,9 % Cu).

Для получения меди расплавленный белый штейн продувают воздухом; полусернистая медь окисляется при этом до закиси, которая в момент образования реагирует с остатком сульфида:



Непосредственно при плавке руды или концентрата белый штейн получать невыгодно, так как с увеличением содержания меди в штейне возрастают механические потери в шлаках из-за неполного отстаивания мелких капель штейна.

В начале продувки протекают реакции окисления сульфида железа. Закись железа ошлаковывается добавленным в конвертер кварцем.

После получения белого штейна конвертерный шлак сливают и отправляют на повторную переработку: он еще богат медью. Белый штейн продолжают продувать воздухом до получения черной меди. Черную медь затем рафинируют – очищают от примесей плавкой в других печах и электролизом.

Смешанные медные руды содержат меньше серы, чем сульфидные, поэтому их можно перерабатывать тем же способом, но при меньшей степени десульфуризации.

Окисленные руды можно плавить в смеси с сульфидными. Следовательно, плавка на штейн пригодна для любого сырья, если серы в нем достаточно для образования штейна.

Штейн, независимо от варианта его получения, продувают в конвертере. Конвертерный шлак богат медью, поэтому его не отбрасывают, а, как уже указывалось, возвращают в рудную плавку.

Благородные металлы (золото и серебро) при плавке руды или концентрата переходят в штейн, а из него — в черную медь. При рафинировании черновой меди электролизом благородные металлы, а также часть селена и теллура удается извлечь и затем получить в чистом виде.

Контрольные вопросы

1. Укажите физико-химические свойства меди.
2. Укажите способы производства меди.
3. Как проводится выплавка меди из сульфидных концентратов и руд?
4. Как проводят обогащение медных руд?
5. Что представляет собой флотация?

Глава 6

НИКЕЛЬ И ЕГО СПЛАВЫ

6.1. Свойства никеля

Никель относится к переходным металлам первого длинного периода и в периодической системе Д.И. Менделеева располагается в VIIIА подгруппе вместе с железом и кобальтом.

Никель кристаллизуется в кубической гранцентрированной решетке с периодом при комнатной температуре, равным 0,352387 нм. Атомный диаметр никеля – 0,248 нм. Плотность никеля (8,897 г/см³) почти такая же, как у меди, и в два раза превышает плотность титана, так что никель относят к числу тяжелых цветных металлов.

Физические свойства никеля приведены в табл. 7. Скрытая теплота плавления никеля примерно такая же, как у магния, и несколько больше, чем у алюминия. Его удельная теплоемкость сравнительно невелика и лишь немного превышает теплоемкость меди. Удельная электро- и теплопроводность никеля меньше, чем у меди и алюминия, но значительно превышает электро- и теплопроводность титана и многих других переходных металлов. Модули упругости у никеля примерно такие же, как у железа.

Таблица 7

Основные физические свойства никеля

Свойства	Ni
Атомный номер	28
Атомная масса	58,70
Плотность при 20 °С, г/см ³	8,897
Температура плавления, °С	1455
Температура кипения, °С	2822
Атомный диаметр, нм	0,248
Скрытая теплота плавления, кДж/кг	302
Скрытая теплота испарения, кДж/кг	6376
Удельная теплоемкость при 20 °С, Дж/(кг·К)	450
Удельная теплопроводность при 20 °С, Вт/(м·К)	88,5
Коэффициент линейного расширения при 25 °С, 10 ⁶ , К ⁻¹	13,5
Удельное электросопротивление при 20 °С, мкОм·м	0,0684
Модуль нормальной упругости, ГПа	203
Модуль сдвига, ГПа	73

Никель – ферромагнитный металл, но его ферромагнетизм выражен значительно меньше, чем у железа и кобальта. Точка Кюри для никеля составляет 358 °С, выше этой температуры никель переходит в парамагнитное состояние.

Чистый никель – металл серебристого цвета. При высокотемпературном окислении никеля образуются два оксидных слоя: внутренний – светло-зеленый и внешний – темно-зеленый. Два этих слоя состоят из оксида, но отличаются количеством кислорода.

Никель характеризуется более высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях по сравнению с другими техническими металлами, что обусловлено образованием на его поверхности тонкой и прочной защитной пленки. Никель обладает достаточной устойчивостью не только в пресной, но и в морской воде. Минеральные кислоты, особенно азотная, сильно действуют на никель. Щелочные и нейтральные растворы солей на никель влияют незначительно даже при нагревании, в кислых растворах солей он корродирует довольно сильно. В концентрированных растворах щелочей никель устойчив даже при высоких температурах.

Никель при комнатной температуре не взаимодействует с сухими газами, но присутствие влаги заметно повышает скорость его коррозии в этих средах. Никель, загрязненный кислородом, склонен к водородной болезни.

6.2. Сырье для получения никеля

В настоящее время никелевые заводы перерабатывают в основном два типа руд, резко различающихся по химическому составу и свойствам: окисленные никелевые и сульфидные медно-никелевые. Значение этих руд для отечественной никелевой промышленности и за рубежом различно. В России из года в год возрастает доля никеля, получаемого из сульфидных руд, а в зарубежных странах, наоборот, все большее значение приобретают окисленные руды.

Окисленные никелевые руды представляют собой горные породы вторичного происхождения, состоящие в основном из гидратированных магнезиальных силикатов, алюмосиликатов и оксида железа. Никелевые минералы в них составляют незначительную часть рудной массы. Наиболее часто никель находится в виде бунзеита (NiO), гарниерита $[(Ni, Mg)O \cdot SiO_3 \cdot nH_2O]$ или ревенскита $[3(Ni, Mg)O \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O]$. Кроме никеля полезным компонентом этих руд является кобальт, содержание которого обычно в 15...25 раз меньше содержания никеля. Иногда в окисленных рудах присутствует в небольших количествах медь (0,01...0,02 %).

Пустая порода, составляющая основную массу руды, представлена глиной $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тальком $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, другими силикатами, бурым железняком $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, кварцем и известняком.

Окисленные никелевые руды отличаются исключительным непостоянством состава по содержанию как ценных компонентов, так и пустой породы. Эти колебания состава наблюдаются даже в массиве одного месторождения. Возможные пределы концентраций компонентов руды характеризуются следующими цифрами, %: Ni – 0,7...4; Co – 0,04...0,16; SiO_2 – 15...75; Fe_2O_3 – 5...65; Al_2O_3 – 2...25; Cr_2O_3 – 1...4; MgO – 2...25; CaO – 0,5...2; конституционная влага – до 10...15.

По внешнему виду окисленные никелевые руды похожи на глину. Для них характерны пористое, рыхлое строение, малая прочность кусков, высокая гигроскопичность. Рациональных методов обогащения таких руд до сих пор не найдено, и они после соответствующей подготовки непосредственно поступают в металлургическую переработку.

В сульфидных рудах никель присутствует главным образом в виде пентландида, представляющего изоморфную смесь сульфидов никеля и железа переменного соотношения, и частично в форме твердого раствора в пирротине.

Основным спутником никеля в сульфидных рудах является медь, содержащаяся главным образом в халькопирите. Из-за высокого содержания меди эти руды называют медно-никелевыми. Кроме никеля и меди в них обязательно присутствуют кобальт, металлы платиновой группы, золото, серебро, селен и теллур, а также сера и железо. Таким образом, сульфидные медно-никелевые руды являются полиметаллическим сырьем очень сложного химического состава. При их металлургической переработке в настоящее время извлекают 14 ценных компонентов.

Химический состав сульфидных медно-никелевых руд следующий, %: Ni – 0,3...5,5; Cu – 0,2...1,9; Co – 0,02...0,2; Fe – 30...40; S – 17...28; SiO_2 – 10...30; MgO – 1...10; Al_2O_3 – 5...8. По структуре медно-никелевые руды могут быть сплошными, жильными и вкрапленными. Чаще встречаются два последних типа руд. В зависимости от глубины залегания руду добывают как открытым, так и подземным способом.

В отличие от окисленных никелевых руд медно-никелевые руды характеризуются высокой механической прочностью, негигроскопичны и могут подвергаться обогащению.

Основным способом обогащения сульфидных медно-никелевых руд является флотация. Иногда флотационному обогащению предшествует магнитная сепарация, направленная на выделение пирротина в самостоятельный концентрат. Возможность проведения магнитной сепарации обусловлена относительно высокой магнитной восприимчивостью пирротина.

Выделение пирротинового концентрата при обогащении руды улучшает качество первичного никелевого концентрата вследствие вывода из него значительной части железа и серы и упрощает его последующую металлургическую переработку. Однако при получении пирротинового концентрата возникает необходимость в обязательной его переработке с целью извлечения никеля, серы и платиноидов.

Флотационное обогащение медно-никелевых руд может быть коллективным или селективным. При коллективной флотации за счет отделения пустой породы получают медно-никелевый концентрат. Однако и селективная флотация не обеспечивает полного разделения меди и никеля. Продуктами селекции в этом случае будут медный концентрат с относительно небольшим содержанием никеля и никелево-медный концентрат, отличающийся от руды более высоким отношением Ni : Cu.

Таким образом, в зависимости от принятой схемы обогащения сульфидных медно-никелевых руд можно получать коллективные медно-никелевые, медные, никелевые и пирротинового концентраты, состав которых приведен в табл. 8.

Таблица 8

Состав продуктов обогащения медно-никелевых руд

Концентрат	Содержание, %				
	Ni	Cu	Fe	S	SiO ₂
Коллективный	3,6...6,5	3,0...6,0	38...40	26...30	12...14
Медный	1,5...1,6	25...30	40...45	32...34	2...4
Никелевый	6...11	4...6	37...40	25...29	14...20
Пирротиновый	0,1...1,55	0,05...0,17	55...60	36...37	1...3

6.3. Способы получения никеля

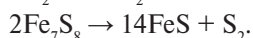
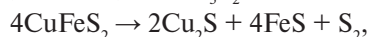
Сульфидные руды и окисленные руды перерабатывают различными способами – пиро- и гидрометаллургическими.

Плавка на штейн сульфидных руд и концентратов

Руды с суммарным содержанием больше 2–5 % меди и никеля считают богатыми, их плавят без предварительного обогащения.

Руды и концентраты содержат одни и те же минералы, поэтому к ним могут быть применены после необходимой подготовки одни и те же способы переработки.

При нагревании руды до 400–600 °С еще до начала плавления халькопирит и никельсодержащие сульфиды разлагаются:



В результате этих реакций сложная совокупность минералов превращается в смесь простых сульфидов: Ni_3S_2 , FeS и Cu_2S .

При температурах, необходимых для плавления шлака, состоящего из окислов пустой породы и флюсов, сульфиды меди, никеля и железа неограниченно растворимы друг в друге; они образуют медно-никелевый штейн, отделяемый от шлака в виде более тяжелого жидкого слоя.

Если часть серы при плавке окислена или удалена предварительным обжигом, распределение меди, никеля и железа между штейном и шлаком будет зависеть от сродства этих металлов к кислороду и сере. В условиях плавки сродство к сере, определяющее возможность перехода металла в штейн, у меди больше, чем у никеля, а у никеля больше, чем у железа. Сродство тех же металлов к кислороду убывает в обратной последовательности. При недостатке серы для сульфидирования всех металлов сначала будет переходить в штейн медь, затем никель и, наконец, часть железа. Чем больше железа перейдет в штейн, тем больше полнота сульфидирования меди и никеля, но штейн, разбавленный сернистым железом, будет бедным. Для полного перевода никеля в штейн при плавке руды или концентрата не стремятся к полному шлакованию железа, оставляя часть его в штейне.

Кобальт по сродству к сере и кислороду занимает промежуточное положение между железом и никелем.

Расплавленный штейн продувают в конвертере, добавляя кварц; железо, окисляясь, шлакуется кремнеземом.

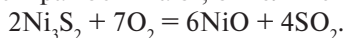
Основной продукт конвертерного передела — медно-никелевый фанштейн — представляет собой сплав сульфидов меди и никеля, содержащий 1–3 % железа.

Кобальт при продувке частично шлакуется вместе с железом.

Конвертерный шлак иногда направляют в отдельный передел для извлечения кобальта. Благородные металлы концентрируются почти полностью в фанштейне.

Охлажденный фанштейн дробят, измельчают и подвергают флотации. При этом получают два концентрата: никелевый, состоящий почти из чистого Ni_3S_2 , и медный, содержащий Cu_2S ; последний перерабатывают на медь обычным медным концентратом плавкой на штейн и продувкой в конвертере.

Никелевый концентрат обжигают, окисляя его по реакции



Полученный таким образом серый порошок закиси никеля, содержащий окислы кобальта и платиновые металлы, восстанавливают углем в электропечах до металла, который разливают в аноды.

Никелевые аноды подвергают электролитическому рафинированию, попутно извлекая из электролита кобальт и остаток меди, а из шлама — платиноиды.

Богатые крупнокусковые медно-никелевые руды плавят на штейн в шахтных печах, если пустая порода этих руд не слишком тугоплавка. В ряде случаев для руд, содержащих много окиси магния или другие тугоплавкие составляющие, приходится прибегать к электроплавке.

Флотационные концентраты и мелкие фракции богатых руд плавят в отражательных или электрических печах; при высоком содержании серы в этих материалах применяют предварительный обжиг.

Выбор способа плавки во многом зависит от состава сырья и местных экономических условий, в частности от наличия того или иного топлива и цены на электроэнергию.

Гидрометаллургический способ переработки сульфидных руд

По этому способу измельченную руду или концентрат обрабатывают раствором аммиака и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в автоклавах под избыточным давлением воздуха около $506,7 \text{ кН/м}^2$ (7 ат). Медь, никель и кобальт переходят в раствор в виде комплексных аммиачных солей, например по реакции



Энергичное окисление сульфидов сопровождается выделением тепла, избыток которого отводят холодильниками, поддерживая в автоклаве температуру $70\text{--}80^\circ\text{C}$, сера, входящая в состав концентрата, при этом окисляется до $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ и SO_4^{2-} , а железо выпадает в осадок в виде гидроокиси и основных сульфатов.

Отфильтрованный раствор кипятят для осаждения меди по реакции



После этого частично оставшуюся в растворе медь осаждают сероводородом, а очищенный от нее раствор, содержащий никель и кобальт, обрабатывают в автоклаве водородом при давлении около $2,5 \text{ Мн/м}^2$ (25 ат) и температуре около 200°C .

Сначала осаждается основная масса никеля



в виде частиц крупностью от 2 до 80 мкм. Отфильтровав осадок, остаток никеля и кобальт выделяют из раствора сероводородом.

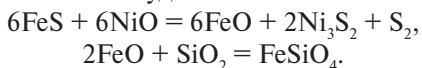
При дальнейшей обработке осадка сульфидов кислородом и аммиаком в автоклаве растворяется кобальт. Нерастворимый осадок, содержащий преимущественно сульфид никеля, возвращают на основное выщелачивание, а из раствора действием водорода под давлением выделяют кобальт.

Схема сложна и требует дорогой аппаратуры; однако она позволяет извлекать из комплексных концентратов до 95 % Ni, около 90 % Cu и 50–75 % Co.

Плавка окисленных руд на штейн

Наиболее распространенный в настоящее время способ переработки окисленных никелевых руд плавкой на штейн основан на различии свойства железа и никеля к кислороду и сере.

Никель путем сульфидирования переводится в штейн – сплав Ni_3S_2 и FeS ; основная масса железа удаляется со шлаком:

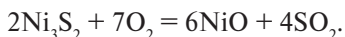


Окисленные руды не содержат серы, поэтому ее приходится вводить, добавляя при плавке пирит или гипс. Гипс, восстанавливаясь до сернистого кальция, сульфидирует железо и никель. Действие гипса при плавке более сложно, чем действие пирита, однако во многих случаях все же пользуются гипсом, а не пиритом, так как гипс дешевле пирита и не дает железистых шлаков.

Наиболее выгодно при переработке окисленных никелевых руд применять местный кобальтсодержащий пирит, в котором очень мало меди и нет благородных металлов.

Никелевый штейн, полученный в результате плавки руды с пиритом или гипсом, содержит до 60 % Fe, которое далее отделяют от никеля продувкой жидкого штейна в конвертере. При конвертировании происходит избирательное окисление железа и шлакование его добавляемым в конвертер кварцем – получается практически чистый от железа никелевый файнштейн. Конвертерный шлак богат никелем, поэтому он является обратным продуктом – его возвращают в рудную плавку либо направляют на отдельную переработку для извлечения кобальта.

Файнштейн разливают в изложницы, затем измельчают и обжигают намертво:



Закись никеля смешивают с малосернистым восстановителем, например с нефтяным коксом, и плавят в электрической печи при 1500 °С, получая жидкий никель.

Никель отливают в аноды для электролитического рафинирования либо гранулируют, сливая его тонкой струей в воду.

Плавка окисленных руд на никелистый чугу́н (ферроникель)

Богатые окисленные руды иногда плавят в электрических печах с углем, восстанавливая из них все железо, никель и кобальт в природнолегированный чугу́н.

Подобную плавку сравнительно бедных руд проводят и в доменных печах, однако она имеет ограниченное применение.

Несмотря на преимущественное использование никеля в специальных сталях, выплавка его в виде сплава с железом не всегда приемлема: в сплав переходят кобальт, марганец, хром и другие примеси, случайные

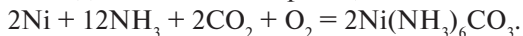
сочетания которых не всегда позволяют использовать ценные свойства этих металлов.

Кричный способ переработки окисленных руд

По этому способу руду, смешанную с углем, нагревают в трубчатых вращающихся печах при температуре около 1050 °С, позволяющей восстановить вместе с никелем и кобальтом только часть железа. Восстановленные металлы получают в виде зерен, смешанных с полурасплавленным шлаком. Охлажденный шлак дробят и извлекают из него кричный сплав электромагнитом. Способ не получил широкого распространения по тем же причинам, что и предыдущий, – из-за невозможности отдельного использования кобальта.

Гидрометаллургия окисленных руд

По одному из этих способов, известному в литературе под названием кубинского, измельченную руду подвергают восстановительному обжигу в механических многоподовых печах в среде генераторного газа. При 600–700 °С никель и кобальт восстанавливаются до металлов, а железо – только до закиси. Далее руду выщелачивают раствором аммиака в присутствии углекислоты и кислорода воздуха. Никель образует растворимые в воде аммиакаты по реакции



После отделения пустой породы сгущением и промывкой раствор обрабатывают острым паром. В результате удаления избытка аммиака протекает гидролиз с выделением в осадок основных карбонатов никеля:



Аммиак из газов поглощают водой и вновь направляют на выщелачивание. Закись никеля спекают на агломерационных машинах и в виде спека поставляют на сталеплавильные заводы.

Контрольные вопросы

1. Укажите физико-химические свойства никеля.
2. Какое сырье применяют для получения никеля?
3. Укажите способы получения никеля.
4. В чем сущность производства никеля из сульфидных руд?
5. В чем сущность производства никеля из окисленных руд?
6. В чем заключается сущность кричного способа переработки окисленных руд?
7. В чем сущность гидрометаллургического способа производства никеля?

Глава 7

ЦИНК И ЕГО СПЛАВЫ

7.1. Свойства цинка

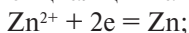
Цинк находится во второй группе периодической системы. Подобно другим элементам этой группы, он двухвалентен и имеет явно выраженные металлические свойства. Но как металл цинк уступает в активности бериллию, магнию и щелочноземельным металлам, представляющим главную подгруппу той же второй группы.

Порядковый номер цинка 30, в четвертом ряду он находится на рубеже между никелем и медью — с одной стороны и галлием, германием и мышьяком — с другой. Такое переходное положение между типичными металлами и неметаллами объясняет появление у цинка неметаллических свойств, выраженных в амфотерности его окиси.

Точки плавления и кипения цинка соответственно равны 427 и 907 °С. Сравнительно низкая температура кипения была причиной, задержавшей развитие производства цинка. Привычные способы выплавки металлов нагреванием смеси руды и угля не давали результата из-за летучести цинка, который уходил из печного пространства с дымовыми газами в виде паров. Позднее научились конденсировать пары, что породило дистилляционный способ получения цинка.

Природный цинк с атомной массой 65,37 состоит из пяти изотопов: Zn^{64} , Zn^{66} , Zn^{67} , Zn^{68} , Zn^{70} .

Электрохимический потенциал цинка



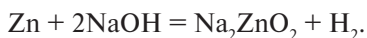
$$E^0 = -0,76 \text{ в.}$$

Большая отрицательная величина потенциала характеризует высокую активность цинка. Однако он разлагает холодную воду; причина тому не только покрывающая металл тонкая пленка основных углекислых солей, но и медленный разряд ионов водорода на цинке — высокое перенапряжение на нем водорода.

Примеси железа, меди и других более электроположительных металлов значительно ускоряют растворение цинка в кислотах.

Для защиты железа от коррозии его покрывают слоем цинка. При местном разрушении покрытия защита продолжается: обнаженные участки железа не разрушаются, они становятся местами выделения водорода за счет растворения цинка.

В сильных кислотах цинк растворяется с выделением водорода, а в растворах щелочей — с образованием анионов цинковой кислоты, цинкатов:



Окись цинка ZnO – рыхлый белый порошок, получаемый сжиганием паров цинка на воздухе, ее широко применяют для производства масляных и других малярных красок: чистый белый цвет и кроющая способность сделали цинковые белила необходимым материалом в малярном деле.

Окись цинка – вещество неплавкое: при температурах выше $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ она испаряется без плавления. Температура начала восстановления цинка из окиси углеродом около $950\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Сульфид цинка ZnS также неплавок и при температуре выше $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ заметно летуч. При нагревании на воздухе ZnS окисляется до основных сульфатов – $ZnO \cdot nZnSO_4$, сульфата $ZnSO_4$ и окиси ZnO .

7.2. Сырьё для получения цинка

Основным источником получения цинка являются сульфидные, медно-свинцово-цинковые, медно-цинковые и свинцово-цинковые руды.

В сульфидных рудах цинк обычно присутствует в виде сфалерита или вуртцита, состав которых отвечает формуле ZnS , и марматита $nZnS \cdot mFeS$. Спутниками цинка в полиметаллических рудах являются минералы и элементы.

В окисленных зонах месторождений цинксодержащих руд основными кислородсодержащими минералами цинка являются: смитсонит $ZnCO_3$, цинкит ZnO и каламин $ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. Окисленные цинковые руды в настоящее время имеют подчиненное значение.

В сульфидных полиметаллических рудах содержание цинка обычно составляет 1...3 %. Эти руды имеют сложный состав. Все это обуславливает необходимость проведения предварительного обогащения руд по селективной схеме с получением нескольких концентратов.

Цинковые концентраты селективного флотационного обогащения полиметаллических руд содержат, %: $Zn - 48...60$; $Pb - 1,5...2,5$; $Cu - 1...3$; $Cd - \text{до } 0,25$; $Fe - 3...10$; $S - 30...38$, пустой породы – до 10.

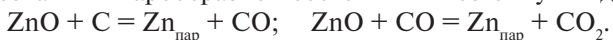
Цинковые концентраты – комплексное дорогостоящее сырьё. Из них нужно извлекать цинк, свинец, медь, кадмий, серу, золото, серебро, ртуть, галлий, индий, таллий, селен, теллур и др.

Иногда при обогащении труднообогатимых медно-цинковых руд получают промежуточные продукты, содержащие 12...18 % Zn и 4...8 % Cu . Переработка этих материалов затруднена как на цинковых, так и на медных заводах.

Переработку цинковых концентратов в настоящее время осуществляют двумя методами – пирометаллургическим и гидрометаллургическим.

В основе пирометаллургического способа лежит процесс восстановления оксида цинка при $1000...1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. е. при температуре выше точки

кипения металлического цинка, что обеспечивает выделение его в момент образования в парообразном состоянии и возгонку в виде паров:



Пары цинка в дальнейшем конденсируют. Получение жидкого цинка дистилляцией возможно только в условиях сильно восстановительной атмосферы и полной герметизации применяемой аппаратуры.

В связи с тем что цинковый концентрат представляет собой сульфидный материал, а восстановление цинка возможно только из его оксида, дистилляции предшествует окислительный обжиг с полным удалением серы.

Возможны несколько вариантов аппаратурного оформления пирометаллургического способа получения цинка: в горизонтальных и вертикальных ретортах, в шахтных и электрических печах. Принцип действия положен в основу получения паров цинка в электротермической части кивцетного агрегата.

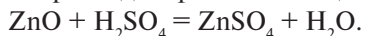
Получающийся пирометаллургическим способом цинк обязательно содержит большое количество металлов-примесей, возгоняемых вместе с ним или попадающих в него из выносимой газами пыли. Поэтому дистилляционный цинк, как и всякий черновой металл, нуждается в рафинировании.

Пирометаллургический способ применяют с момента возникновения цинкового производства. Доля выпуска цинка этим способом из года в год сокращается и в настоящее время составляет не более 20 %.

Гидрометаллургический способ является в настоящее время основным. Широкое распространение гидрометаллургии при производстве цинка обусловлено ее значительными преимуществами по сравнению с дистилляцией. К ним относятся:

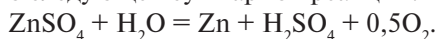
- 1) извлечение большего количества цинка и сопутствующих элементов;
- 2) большая комплексность использования сырья;
- 3) высокое качество цинка;
- 4) высокая механизация трудоемких процессов.

По этому способу цинк выщелачивают раствором серной кислоты из предварительно обожженного концентрата. При выщелачивании цинк переходит в раствор в виде сернокислого цинка по реакции



При выщелачивании цинкового огарка в раствор частично переходят содержащиеся в нем компоненты. Качество получаемого электролитическим осаждением цинка зависит от чистоты раствора: чем чище раствор, поступающий на электролиз, тем более чистым получается товарный цинк. Поэтому перед электролизом раствор тщательно очищают от примесей.

Процесс электролитического осаждения цинка из очищенного раствора протекает по следующей суммарной реакции:



Цинк при электролизе осаждается на катоде, а на аноде регенерируется серная кислота, необходимая для выщелачивания свежих порций огарка, и выделяется кислород. Катодные осадки цинка переплавляют и разливают в слитки.

Кек (нерастворенный осадок), получаемый после выщелачивания, подвергают дополнительной переработке с целью доизвлечения из него цинка и других ценных компонентов.

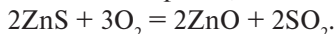
7.3. Способы получения цинка

Для извлечения цинка применяют два способа: пирометаллургический (дистилляционный) и гидromеталлургический (электролитный).

Дистилляционный способ

Дистилляция в горизонтальных ретортах

Цинковый концентрат обжигают для превращения сульфидов в окислы, сфалерит окисляется по реакции



Смесь обожженного цинкового концентрата с мелким антрацитом или коксовой мелочью загружают в реторты из шамота, горизонтально установленные в печи, нагретой до 1400 °С.

В реторте цинк восстанавливается по реакции



К устью реторты примыкает конденсатор из огнеупорной глины; жидкий цинк из него по мере накопления вычерпывают. Однако в конденсаторе не все пары цинка успевают сконденсироваться, часть их уходит в железную аллонжу, надетую на устье конденсатора. В аллонже цинк улавливается в виде тонкой пыли — пусьеры.

В реторте могут восстанавливаться и другие металлы, содержащиеся в шихте, например кадмий, свинец, медь. Однако только кадмий и свинец испаряются в значительной мере и могут загрязнять цинк.

После окончания дистилляции конденсатор отнимают, а из реторты выгружают спекшийся остаток от дистилляции — раймовку. В раймовке 6–12 % Zn, для его извлечения требуется переработка раймовки другим способом.

Пирометаллургический способ получения цинка в горизонтальных ретортах по сути прост, но малопроизводителен и дает цинк, загрязненный свинцом и кадмием.

Поперечник горизонтальной реторты не может превышать 300–370 мм, а толщина ее стенки 30–50 мм. С увеличением этих размеров значительно ухудшается передача тепла внутрь шихты и скорость дистилляции. Длина реторты не должна превышать 1700–1900 мм, иначе при 1400 °С она не выдержит нагрузки на изгиб.

Реторта указанных размеров вмещает 80–90 кг шихты, содержащей около 30 кг цинка. При продолжительности цикла дистилляции 24 ч и выходе жидкого цинка 80–83 % одна реторта дает не больше 25 кг цинка в сутки. Поэтому на среднем по мощности современном заводе необходимо иметь в действии несколько тысяч реторт. Обслуживаются реторты до сих пор вручную – попытки механизировать эту работу не удались.

Дистилляция в вертикальных ретортах

Реторты удалось укрупнить, а обслуживание их механизировать лишь после того, как реторты поставили в вертикальное положение и сделали их из карборунда.

Карборунд – карбид кремния, химическая формула его SiC , температура плавления выше 2700 °С. Для изготовления огнеупорных изделий порошкообразный карборунд смешивают с 6–12 % огнеупорной глины. Смесь увлажняют и прессуют в формах, затем высушивают и обжигают при 1400–1600 °С. Полученные таким образом огнеупорные изделия сохраняют механическую прочность до 2000 °С, они химически нейтральны и в 3–4 раза более теплопроводны, чем шамот.

Вертикальная реторта представляет собой прямоугольную в сечении шахту, собранную из карборундовых плит или выложенную из карборундового кирпича.

Генераторный газ, обогревающий реторту, сжигают в камерах по обеим ее сторонам. Высота обогреваемой части около 7,5 м. Шихту загружают сверху в виде брикетов, из нижней части реторты непрерывно выгружают раймовку, сохраняющую в основном первоначальную форму брикетов. Для загрузки шихты и отвода паров цинка над ретортой делают камеру из огнеупорного кирпича. Нижняя часть реторты заканчивается железным коробом с водяным затвором.

Шихту готовят из обожженного цинкового концентрата, антрацита, коксующегося угля и связующего вещества. После тщательного перемешивания шихту пропускают через брикетный пресс. Далее брикеты нагревают до 750–900 °С; каменный уголь и смола при этом коксуются, упрочняя брикеты и придавая им необходимую пористость.

Дистилляция в вертикальных ретортах по химизму не отличается от обычной – в горизонтальных ретортах. Теплопроводность карборундовых стенок и брикетированной шихты выше, чем при обычной дистилляции, поэтому цинк отгоняется полнее, содержание его в раймовке обычно не менее 3–5 %.

Конденсатор выложен из огнеупорного кирпича, внутри он имеет перегородки, удлиняющие путь движения газов.

Газы, выходящие из конденсатора, направляют в скруббер (высокая башня с решетчатой насадкой внутри), где остатки цинка улавливают

в виде тонкой пыли. Очищенные газы сжигают в топочном пространстве реторты; в результате этого удается сэкономить до 20 % топлива.

Продолжительность службы реторты 3–5 лет, производительность ее 4–7 т цинка в сутки, или до 90 кг на 1 м² теплопередающей стенки в сутки.

Сравнение некоторых показателей дистилляции цинка в горизонтальных и вертикальных ретортах приведены в табл. 9.

Таблица 9

Некоторые технико-экономические показатели дистилляции цинка в горизонтальных и вертикальных ретортах (в пересчете на 1 т цинка)

Показатели	Горизонтальные реторты	Вертикальные реторты
Топливо для нагревания и восстановления (уголь), т	2,22–2,39	1,54–1,71
Рабочая сила, чел-ч	29–43	7,7–12,5
Извлечение цинка, %	86,4–87,8	90–94

Дистилляция в электропечах

Один из недостатков вертикальных реторт заключается в необходимости передачи тепла через стенки, которые поэтому имеют более высокую температуру, чем шихта, и быстро изнашиваются. В связи с этим возникла идея нагревания шихты электрическим током, пропускаемым через нее, что привело к развитию электротермии цинка.

Электротермическим способом цинк получают в высоких шахтных печах (12–14 м), сложенных из высокосортного огнеупорного кирпича. Шихта состоит из спека обожженного концентрата и кокса. Ток проводится графитовыми электродами, установленными на расстоянии 8–10 м один от другого по высоте, и протекает через кокс. Между кусками кокса возникают многочисленные электрические дуги, нагревающие шихту в среднем до 1200 °С. Раймовку выгружают непрерывно, она содержит 15–16 % Zn. Пары цинка конденсируют в металл либо сжигают до окиси, которая и является конечным продуктом. Помимо цинка в раймовке всегда остаются свинец, медь и благородные металлы, поэтому она требует дополнительной переработки.

По другому способу дистилляцию в электропечах проводят при полном расплавлении шихты. Обожженный концентрат плавят в смеси с углем и флюсами при 1300–1350 °С, получая жидкий шлак, служащий телом нагрева; в него погружены сверху графитовые электроды.

При высокой температуре ванны еще до начала плавления шихты из нее восстанавливаются не только окислы меди и цинка, но и железо.

Железо, растворяя в себе углерод и медь, образует на подине слой медистого чугуна. Общее извлечение цинка в газы достигает 95 %, но только 4/5 его удается получить в виде металла, остальной переходит в пыль и окислы.

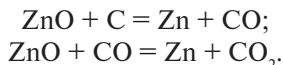
Расход энергии здесь выше, чем при дистилляции из твердой шихты, он достигает 3300 кВт·ч на тонну цинка вместо 2550–2900 кВт·ч по первому способу. Преимущества дистилляции с расплавлением шихты – в меньших требованиях к качеству сырья и большей комплексности его использования.

В связи с развитием электротермии цинка были разработаны конструкции конденсаторов, позволяющих получить основную массу цинка в виде металла даже из довольно бедных газов. Для этого газы просасываются через ванну расплавленного цинка или в конденсаторе вращающимися мешалками разбрызгивается жидкий цинк.

Большая поверхность жидкого металла способствует конденсации паров, даже значительно разбавленных газами.

Дистилляция цинка в шахтных печах

При обычной восстановительной плавке до 4/5 цинка остается в шлаке и штейне, остальной теряется с газами. В нижней части шахтной печи цинк интенсивно восстанавливается по реакциям:



Пары металла, поднимаясь с газами по шахте, вновь окисляются до окиси, оседающей на кусках шихты: с понижением температуры вторая из реакций быстро протекает в обратном направлении справа налево.

В Англии на заводе Эвонмаут были найдены условия плавки, позволяющие получить цинк в виде металла. Шихту и кокс перед загрузкой в печь подогревают до 800 °С, а воздушное дутье – до 600 °С. Плавку ведут с повышенным расходом кокса. В результате этого в газы переходит до 90 % цинка и он не окисляется: температура колошниковых газов поддерживается на уровне 1000 °С также и в результате сжигания части оборотного конденсаторного газа. Горячие газы поступают в большие конденсаторы, где резко охлаждаются. Чтобы предупредить конденсацию цинка в виде пыли, в конденсаторах интенсивно разбрызгивают жидкий свинец установленными для этого вращающимися мешалками. Конденсируясь на мелких каплях свинца, цинк образует с ним сплав, который непрерывно перекачивают насосами в разделительную ванну. Охлаждаясь здесь, сплав разделяется на два слоя: в нижнем 2,02 % Zn, остальное свинец, а в верхнем около 99,5 % Zn. Нижний слой возвращают в конденсаторы, а верхний на рафинирование.

Для получения 1 т цинка требуется разбрызгивание в конденсаторах около 400 т свинца. При нормальном режиме работы до 9/10 цинка

получают из газов в виде жидкого металла и только 1/10 – в порошке и окислах; последние возвращают в шихту. В шлаках шахтной плавки содержится 0,5 % Pb и до 5 % Zn.

Рафинирование черного цинка

В цинке, получаемом дистилляцией, обычно содержатся примеси в следующих пределах: 1–3 % Pb; 0,03–0,5 % Cd; 0,05–0,3 % Fe; 0,05–0,1 % Cu; 0,0003–0,05 % As.

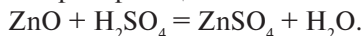
Наиболее простое и дешевое рафинирование цинка ликвацией основано на снижении растворимости примесей при охлаждении металла до 430–450 °С. После отстаивания в течение 24–36 ч жидкий черновой цинк разделяется на три слоя: нижний содержит до 96 % Pb, средний, состоящий из твердых кристаллов FeZn, включает основное количество примеси железа, а верхний по составу пригоден для многих потребителей – в нем остается до 1 % Pb и 0,03–0,04 % Fe.

Ликвацию проводят в отражательных печах емкостью до 150 т. На поверхности ванны от окисления цинка печными газами образуются порошкообразные съемы, возвращаемые на дистилляцию. Черновой цинк периодически загружают в ванну и сливают из нее верхний отстой. Отходы удаляют периодически. Свинцовый сплав пригоден для рафинирования свинца от благородных металлов, а железистый продукт возвращают на дистилляцию. Кадмий этим способом не удаляется, а остается в цинке и теряется.

Другой способ рафинирования – ректификация – позволяет получить цинк чистотой 99,996 % и извлечь из него кадмий.

Гидрометаллургия цинка

Для гидрометаллургической переработки цинковые концентраты тоже обжигают, а затем выщелачивают разбавленной серной кислотой. Цинк переходит в раствор по реакции

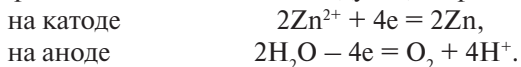


Кремнезем и основная масса окислов железа остаются в нерастворимом остатке.

Полученный раствор сернокислого цинка очищают от примесей и подвергают электролизу. При этом на катодах осаждается чистый цинк, на анодах выделяется кислород, а в растворе накапливается серная кислота, снова пригодная для выщелачивания обожженного концентрата.

Количество серной кислоты должно соответствовать расходу ее на выщелачивание огарка. Этот баланс регулируют условиями обжига, оставляя часть серы в виде ZnSO₄ в огарке, не требующего затрат кислоты при выщелачивании и во время электролиза, образующего ее.

Реакции электролиза можно показать следующей краткой схемой:



Контрольные вопросы

1. Укажите физико-химические свойства цинка.
2. Какое сырье используют для получения цинка?
3. В чем заключается дистилляционный способ производства цинка?
4. Укажите особенности гидрометаллургического производства цинка.
5. Как производится рафинирование чернового цинка?
6. Как проводится дистилляция цинка в шахтных печах?

Глава 8 СВИНЕЦ И ЕГО СПЛАВЫ

8.1. Состав и свойства свинцовых сплавов

Свинец обладает гранцентрированной кубической кристаллической решеткой (табл. 11). Температура плавления его 327 °С, температура кипения 1750 °С, плотность при комнатной температуре 11,34 г/см³. Чистый свинец коррозионностоек в растворах серной, фосфорной и плавиковой кислот и неустойчив в азотной, уксусной, лимонной и винной кислотах. Его используют для футеровки аппаратов серно-кислотного производства, для защитных оболочек электрических кабелей, для изготовления литых пластин электрических аккумуляторов, в военном деле, для производства различных сплавов. Наиболее вредными примесями свинца, снижающими коррозионную стойкость, являются медь, олово и цинк. ГОСТ 3778-93 предусматривает выпуск смеси марок свинца (табл. 10).

Таблица 10

Химический состав свинца

Марка	Pb, % не менее	Примеси, %, не более				
		Ag	Cu	Zn	Bi	As
C0	99,992	0,00002	0,0005	0,001	0,004	0,0005
C1C	99,99	0,001	0,001	0,001	0,005	0,001
C1	99,985	0,001	0,001	0,001	0,006	0,001
C2C	99,97	0,002	0,002	0,002	0,02	0,002
C2	99,95	0,0015	0,001	0,001	0,03	0,002
C3	99,9	0,0015	0,002	0,005	0,06	0,005
C3C	99,5	0,01	0,09	0,007	0,15	0,05

Марка	Pb, % не менее	Примеси, %, не более				
		Sn	Fe	Sb	∑ Mg+Ca+Na	∑ при- месей
C0	99,992	0,0005	0,001	0,0005	0,002	0,008
C1C	99,99	0,001	0,001	0,001	0,002	0,01
C1	99,985	0,001	0,001	0,001	0,003	0,015
C2C	99,97	0,001	0,001	0,005	0,003	0,03
C2	99,95	0,002	0,002	0,005	0,015	0,05
C3	99,9	0,002	0,005	0,005	0,04	0,1
C3C	99,5	0,10	0,01	0,20	-	0,5

Физические и механические свойства свинца

Металл	Атомный номер	Атомная масса	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{20^\circ}, \text{кг/м}^3$	$\rho_{пл}, \text{кг/м}^3$	$P_{пара}, \text{Па}$	$\lambda_{20}, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	$\rho_{18}\cdot 10^4, \text{Ом}\cdot\text{м}$	$\sigma_v, \text{МПа}$	НВ
Свинец	82	207,2	327,4	1745	11340	10680	10^{-6}	2,2	20,8	14,7	39,2

8.2. Сырье для получения свинца

Сырьем для получения свинца служат руды и промышленные отходы. В рудах он встречается в виде множества различных минералов, важнейший из которых – свинцовый блеск, или галенит PbS . Перерабатывают и руды окисленных минералов свинца – церуссита PbCO_3 . Однако преобладающее количество металла получают из сульфидных руд.

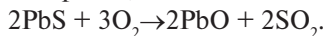
Необходимость в комплексном использовании свинцовых руд и сложность их состава обусловили широкое применение для их переработки флотационного обогащения. Непосредственно из руд свинец теперь нигде не выплавляют. Флотация позволяет обогащать даже очень бедные руды, содержащие всего 0,3–0,5 % Pb .

Свинцовые концентраты, получаемые из свинцово-цинковых руд, имеют такой состав: 39–78 % Pb ; 2–15 % Zn ; 0,3–4 % Cu ; 2–7 % Fe ; 14–20 % S ; 1–4 % SiO_2 ; 0,3–2,3 % CaO ; 0,1–0,6 % Al_2O_3 .

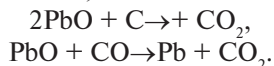
8.3. Способы выплавки свинца из концентратов

Среди применяемых теперь способов получения свинца из концентратов наибольшее распространение в производстве имеет восстановительная шахтная плавка. Перед плавкой свинцовый концентрат подвергают обжигу со спеканием для превращения сульфидов в окислы и получения агломерата.

Галенит окисляется по реакции



Агломерат плавят с коксом, чтобы восстановить свинец:

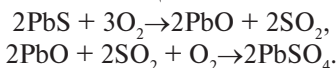


Восстановительную плавку проводят в шахтных печах, для которых нужен кусковой материал, поэтому одновременно с обжигом концентрат спекают. В шихту обжига вводят флюсы, необходимые при плавке.

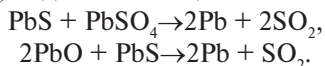
Горновая плавка

Этот способ, известный с древних времен, теперь применяют для переработки очень богатых концентратов, содержащих 75–78 % Pb.

В шихту, состоящую из почти чистого свинцового блеска и извести, дуют воздух; сернистый свинец окисляется:



Окисление протекает медленно. Остаток сульфида взаимодействует с окисью и сульфатом, выделяя свинец:



Реакции эндотермичны, поэтому для компенсации тепловых потерь к концентрату добавляют небольшое количество мелкого угля или кокса.

Реакции горновой плавки возможны уже при температурах 700–800 °С, недостаточных для плавления шихты, которая в течение всего передела остается твердой. Капли восстановленного свинца выделяются из сыпучей шихты неполно, кроме того, реакции между сульфидами прерываются из-за разбавления реагирующих веществ примесями. В итоге свинец извлекается неполно, отход передела – серый шлак – содержит до 30 % Pb и его требуется дополнительно перерабатывать.

Реакционная плавка

Плавку, подобную по химизму горновой, иногда проводят в электропечах. Исходный свинцовый концентрат, содержащий 65–70 % Pb, окатывают в смеси с измельченным оборотным агломератом и пылью; окатыши спекают на спекательных машинах при 800 °С. Агломерат, в котором остается 5–6 % S, плавят в электропечах при 1350 °С. В черновой свинец и возгоны извлекается до 98 % Pb, и только 0,5 % его теряется в шлаках. Выход шлаков из-за малого расхода флюсов невелик, а возгоны возвращают на спекание. Расход энергии составляет около 600 кВт·ч на тонну шихты. Главным достоинством этого способа считают высокий проплав и лучшие условия труда, чем при шахтной или горновой плавке.

Контрольные вопросы

1. Укажите физико-химические свойства свинца.
2. Укажите свойства свинцовых сплавов
3. Какое сырье используется для производства свинца?
4. Классификация способов производства свинца.
5. Как проводится реакционная плавка свинца?
6. Как проводится горновая плавка свинца?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Колачев, Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов : учебник для вузов / Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : МИСИС, 1999. – 416 с.
2. Гасик, М.И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов : учебник для вузов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев – М. : Интермет Инжиниринг, 1999. – 764 с.
3. Вольский, А.Н. Теория металлургических процессов : учебник для вузов / А.Н. Вольский, Е.М. Сергиевская. – М. : Металлургия, 1968. – 344 с.
4. Цветное литье : справочник / Н.М. Галдин [и др.] ; под общ. ред. Н.М. Галдина. – М. : Машиностроение, 1989. – 528 с.
5. Уткин, Н.И. Производство цветных металлов / Н.И. Уткин. – М. : Интермет Инжиниринг, 2002. – 442 с.